

**Pentafluorotellurate (VI) und
N-Pentafluortellurimid-Fluoride und -Chloride
der Übergangsmetalle**

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Peter Huppmann
aus Oberbach

~~1983~~
1984

Druck: Copy-Center in Dahlem
Ladenbergstraße 2-4
1000 Berlin 33
Tel. 831 40 25

Pentafluorotellurate(VI) und
N-Pentafluortellurimid-Fluoride und -Chloride
der Übergangsmetalle

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Peter Huppmann

aus Oberbach

1983

1. Gutachter: Professor Dr. K. Seppelt
2. Gutachter: Professor Dr. H. Hartl

Tag der Promotion: 18. Januar 1984

Mein herzlicher Dank

gilt Herrn Prof. Dr. K. Seppelt für die großzügige Unterstützung. Besonders danke ich ihm für die freundliche Betreuung und das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Weiterhin danke ich

Herrn Dr. G. Holzmann, Frau U. Ostwald und Frau M. Franke für die Aufnahme der Massenspektren,

Frau U. Maier für die Aufnahme der Raman-Spektren,

den Herren Prof. Dr. P. Bradaczek, Prof. Dr. J. Fuchs, Prof. Dr. H. Hartl, Dr. D. Dreissig, Dr. H. Labischinski und Dr. H. Pritzkow für die Mithilfe und Durchführung der Kristallstrukturanalysen,

Herrn Dr. J. Schröder, Fa. Phillips GmbH, Aachen, für die Überlassung einiger Proben WF_5

sowie allen Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre Zusammenarbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

EINLEITUNG	1
THEORETISCHER TEIL	3
Analysemethoden	3
Kernresonanzspektren der Pentafluorotellurate(VI), -selenate(VI) und Pentafluortelluramine	3
Schwingungsspektren der OTeF_5 - (OSeF_5) Verbindungen	6
Pentafluorotellurate(VI) des Wolfram	9
$\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$	10
Gemischtsubstituierte Wolframverbindungen der Pentafluoro-orthotellursäure $\text{F}_x\text{W}(\text{OTeF}_5)_{6-x}$	12
Pentafluorotellurate(VI) des Molybdän	14
$\text{O}=\text{Mo}(\text{OTeF}_5)_4$	15
Pentafluorotellurate(VI) des Rhenium	17
$\text{O}_2\text{Re}(\text{OTeF}_5)_3$	18
Umsetzung von ReF_6 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$	20
$\text{ReO}_3\text{-OTeF}_5$	20
Pentafluorotellurate(VI) des Osmium	21
$\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4$	21
Umsetzung von OsO_2F_3 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$	26
Umsetzung von OsO_3F_2 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$	26
Pentafluorotellurate(VI) des Iridium	27
$\text{O}=\text{Ir}(\text{OTeF}_5)$	27
Versuch zur Darstellung von IrOF_4	28
Umsetzung von IrF_5 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$	28
Pentafluorotellurate(VI) des Platin	29
Umsetzung von PtF_4 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$	29

Pentafluorotellurate(VI) des Goldes	30
$\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$	30
Pentafluorotellurate(VI) des Niob, $\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_5$	31
Pentafluorotellurate(VI) des Tantal, $\text{Ta}(\text{OTeF}_5)_5$	31
Pentafluorotellurate(VI) des Titan	33
$\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$	33
Versuch zur Darstellung von $\text{Zr}(\text{OTeF}_5)_4$	33
Pentafluorotellurate(VI) des Vanadium	33
$\text{O}=\text{V}(\text{OTeF}_5)_3$	34
Pentafluorotellurate(VI) des Chrom	35
$\text{O}_2\text{Cr}(\text{OTeF}_5)_2$	35
Pentafluorotellurate(VI) des Selen	37
$\text{O}=\text{Se}(\text{OTeF}_5)_2$	37
Versuche zur Darstellung von $\text{Se}(\text{OTeF}_5)_4$ und $\text{O}=\text{Se}(\text{OTeF}_5)_4$	37
Übersicht über die OTeF_5 -Verbindungen der Übergangsmetalle	37
Methanderivate der Pentafluoro-orthotellursäure	39
Methyl-pentafluorotellurat(VI), $\text{CH}_3\text{-OTeF}_5$	40
Methylen-bis-pentafluorotellurat(VI), $\text{CH}_2(\text{OTeF}_5)_2$	40
Methin-tris-pentafluorotellurat(VI), $\text{CH}(\text{OTeF}_5)_3$	41
Kohlenstoff-tetrakis-pentafluorotellurat(VI), $\text{C}(\text{OTeF}_5)_4$	43
Übersicht über die spektroskopischen Daten der Methanderivate der Pentafluoro-orthotellursäure	44
Elektronegativität der OTeF_5 - (OSeF_5 -)Gruppe	45

Fluormethanderivate der Pentafluoro-orthotellur- säure	48
Trifluormethyl-pentafluorotellurat (VI)	
$\text{CF}_3\text{-OTeF}_5$	48
Difluormethylen-bis-pentafluorotellurat (VI)	
$\text{CF}_2(\text{OTeF}_5)_2$	48
Fluormethin-tris-pentafluorotellurat (VI), $\text{CF}(\text{OTeF}_5)_3$	48
Übersicht über die physikalischen und spektroskopi- schen Daten der Fluormethanderivate der Pentafluoro- orthotellursäure	49
Chemie der F_5TeN -Verbindungen	50
Darstellung von N-Pentafluortelluramino-Verbindungen	51
N-Pentafluortellurimid-Verbindungen des Molybdän	53
$\text{F}_4\text{Mo=N-TeF}_5$	53
$\text{Cl}_4\text{Mo=N-TeF}_5$	56
N-Pentafluortellurimid-Verbindungen des Wolfram	57
$\text{F}_4\text{W=N-TeF}_5 \cdot \text{H}_2\text{N-TeF}_5$	58
$\text{F}_4\text{W=N-TeF}_5$	58
N-Pentafluortellurimid-Verbindungen des Vanadium	59
$\text{F}_3\text{V=N-TeF}_5$	59
$\text{Cl}_3\text{V=N-TeF}_5$	60
Frequenzen der Metall-Stickstoff-Doppelbindungen	61
N-Pentafluortellur-Schwefelverbindungen	63
$\text{F}_5\text{Te-N=S=O}$	64
$\text{F}_5\text{Te-N=S(F}_2\text{)=O}$	65
Versuch zur Darstellung von $\text{F}_5\text{Te-O-C}\equiv\text{N}$	66

EXPERIMENTELLER TEIL	67
Verwendete Geräte	67
Ausgangsverbindungen	67
Wolfram-hexakis-pentafluorotellurat(VI) $W(OTeF_5)_6$	73
Gemischtsubstituierte Wolframverbindungen der Pentafluoro-orthotellursäure $F_x W(OTeF_5)_{6-x}$	74
Molybdän-oxy-tetrakis-pentafluorotellurat(VI) $O=Mo(OTeF_5)_4$	75
Rhenium-bisoxo-tris-pentafluorotellurat(VI) $O_2Re(OTeF_5)_3$	76
Reaktion von ReF_6 mit $B(OTeF_5)_3$	78
Perrhenyl-pentafluorotellurat(VI) ReO_3-OTeF_5	78
Osmium-oxy-tetrakis-pentafluorotellurat(VI) $O=Os(OTeF_5)_4$	80
Reaktion von OsO_2F_3 mit $B(OTeF_5)_3$	82
Reaktion von OsO_3F_2 mit $B(OTeF_5)_3$	83
Iridium-oxy-pentafluorotellurat(VI) $O=Ir(OTeF_5)$	83
Reaktion von PtF_4 mit $B(OTeF_5)_3$	84
Gold-tris-pentafluorotellurat(VI) $Au(OTeF_5)_3$	85
Niob-pentakis-pentafluorotellurat(VI) $Nb(OTeF_5)_5$	86
Tantal-pentakis-pentafluorotellurat(VI) $Ta(OTeF_5)_5$	87
Titan-tetrakis-pentafluorotellurat(VI) $Ti(OTeF_5)_4$	89
Reaktion von ZrF_4 mit $B(OTeF_5)_3$	89
Vanadium-oxy-tris-pentafluorotellurat(VI) $O=V(OTeF_5)_3$	89
Chrom-bisoxo-bis-pentafluorotellurat(VI) $O_2Cr(OTeF_5)_2$	91

	<u>Seite</u>
Selen-oxy-bis-pentafluorotellurat(VI) $O=Se(OTeF_5)_2$	92
Methylen-bis-pentafluorotellurat(VI) $CH_2(OTeF_5)_2$	94
Methin-tris-pentafluorotellurat(VI) $CH(OTeF_5)_3$	95
Kohlenstoff-tetrakis-pentafluorotellurat(VI) $C(OTeF_5)_4$	97
Trifluormethyl-pentafluorotellurat(VI) CF_3-OTeF_5	99
Difluormethylen-bis-pentafluorotellurat(VI) $CF_2(OTeF_5)_2$	100
Fluormethin-tris-pentafluorotellurat(VI) $CF(OTeF_5)_3$	102
Molybdän-N-Pentafluortellurimid-tetrafluorid $F_4Mo=N-TeF_5$	103
Molybdän-N-Pentafluortellurimid-tetrachlorid $Cl_4Mo=N-TeF_5$	105
Wolfram-N-Pentafluortellurimid-tetrafluorid $F_4W=N-TeF_5$	106
Vanadium-N-Pentafluortellurimid-trifluorid $F_3V=N-TeF_5$	108
Vanadium-N-Pentafluortellurimid-trichlorid $Cl_3V=N-TeF_5$	110
N-Pentafluortellur-sulfinylimin $F_5Te=N=S=O$	111
N-Pentafluortellur-schwefeloxiddifluoridimid $F_5Te=N=S(F_2)=O$	113
Reaktion von ReF_7 mit H_2NTeF_5	115
Reaktion von UCl_6 mit Cl_2NTeF_5	115
Reaktion von $Hg(OTeF_5)_2$ mit $ClCN$	115
Zusammenfassung der Ergebnisse	116
LITERATURVERZEICHNIS	117

EINLEITUNG

Die OSeF_5 - und die OTeF_5 -Gruppe gleichen fast dem Fluor in in ihrer Eigenschaft, hohe Oxidationsstufen zu stabilisieren. Verbindungen wie $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6^{1)}$, $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6^{2)}$ und $\text{U}(\text{OTeF}_5)_6^{3)}$ sind neben anderen dafür typische Beispiele. Zunächst wurden die Hauptgruppenelemente intensiv untersucht, Derivate sind inzwischen von fast allen bekannt, vom Lithium^{4,5)} bis zum Xenon^{6,7)}. Allgemein gilt, daß stabile Pentafluorochalcogenate an Elemente in ihren höchsten und höchsten Wertigkeiten gebunden sind. Diese Verbindungen zeichnen sich durch überraschende Stabilität und hohe Flüchtigkeit aus. Nur die rein ionisch gebauten Salze sind nicht flüchtig, deren flüchtige Zersetzungsprodukte sind aber wiederum interessante Verbindungen: SeOF_4 , $\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_8$ und $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_8^{5)}$. In vielen ihrer Eigenschaften gleichen die Hauptgruppenpentafluorochalcogenate den entsprechenden Fluoriden, vgl. hierzu insbesondere die Xenon- und Halogenverbindungen⁶⁻⁹⁾.

Es stellte sich nun die Frage, in welchem Ausmaß auch Nebengruppenelemente in den höchsten Oxidationsstufen stabilisiert werden können. Bislang waren lediglich die Salze $\text{Hg}(\text{OSeF}_5)_2^{10)}$ und $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2^{10)}$ neben einem nicht näher charakterisierten Silbersalz $\text{Ag}^+\text{OTeF}_5^{-11)}$ bekannt sowie einige Verbindungen des Wolfram- $\text{F}_2\text{W}(\text{OTeF}_5)_4^{12)}$, $\text{F}_4\text{W}(\text{OTeF}_5)_2^{12)}$ und $\text{ClW}(\text{OTeF}_5)_5^{13)}$, $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4^{13,14)}$ und auch die Analogen $\text{VO}(\text{OSeF}_5)_3^{13)}$ und $\text{CrO}_2(\text{OSeF}_5)_2^{13)}$. Wichtig in diesem Zusammenhang war auch die Frage, inwieweit hohe Koordinationszahlen realisiert werden können, die bei dem einwertigen Liganden $-\text{OTeF}_5$ als Folge der hohen Oxidationszahl auftreten müßten. Hier war insbesondere nach den Nebengruppenanalogen der Verbindungen $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6^{1)}$, $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6^{2)}$ und $\text{U}(\text{OTeF}_5)_6^{3)}$ zu suchen, die ja als sehr große Moleküle mit angenäherter Kugelgestalt schon mehrfach kristallographisch untersucht wurden.

Der Ersatz von Sauerstoff in HOTeF_5 durch Stickstoff liefert mit $\text{H}_2\text{NTeF}_5^{15)}$ einen interessanten Ausgangsstoff zur



Synthese von Verbindungen, die eine >N-TeF_5 -Gruppierung enthalten, besonders für doppelt gebundene Systeme M=N-TeF_5 . Mit $\text{Cl}_4\text{W=N-TeF}_5$ ¹⁶⁾ stand bereits eine Modellverbindung zur Verfügung, die röntgenographisch aufgeklärt werden konnte. Zu suchen war jetzt nach weiteren Elementen der Übergangsmetalle, die Verbindungen dieses Typs eingehen können. Hierzu scheinen sich sehr gut Vanadium und Molybdän zu eignen.

Besonderes Interesse gilt dabei dem elektronischen Einfluß der F_5Te -Gruppe auf das Metall-Stickstoff-System sowie der Frage, inwieweit das freie Elektronenpaar am Stickstoff in den Bindungsverband M=N-Te einbezogen ist.

Hierüber sollte die Kristallstruktur und die Bestimmung der Bindungslängen Auskunft geben.

THEORETISCHER TEIL

Analysenmethoden

Kernresonanzspektren der Pentafluorotellurate(VI),
-selenate(VI) und der Pentafluortelluramine

Die ^{19}F -Kernresonanzspektroskopie ist eines der besten
Hilfsmittel bei Untersuchungen von Verbindungen, die OTeF_5^- ,

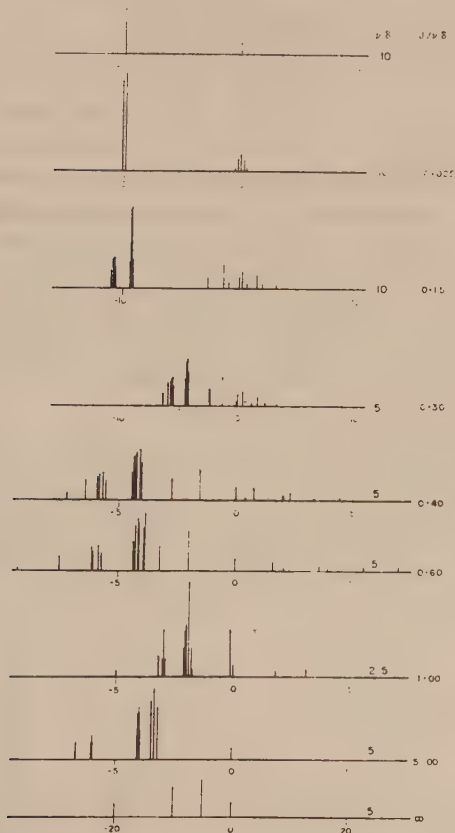
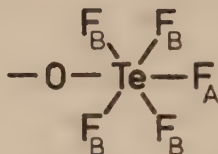


Abb. 1. Theoretische AB_4 -Spektren
(für verschiedene R-Werte)
aus Lit. 18

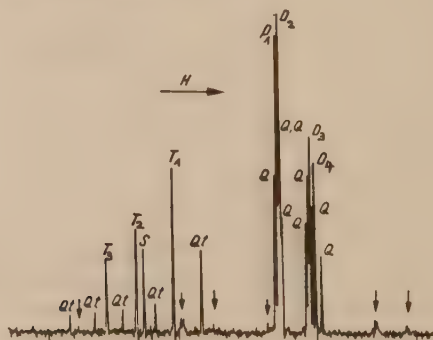
OSeF₅- bzw. NTeF₅-Gruppen enthalten, da der ¹⁹F-Kern hohe Sensibilität, 100 % natürliche Häufigkeit und einen weiten Verschiebungsbereich hat. Da die Messungen in Quarz- und sogar KEL-F-Röhrchen durchgeführt werden können, lassen sich hiermit selbst aggressivste Verbindungen problemfrei untersuchen. Alle diese Gruppen ergeben AB₄-Spektren.¹⁷⁾



Die vier äquivalenten äquatorialen Fluoratome F_B koppeln mit dem axialen Fluoratom F_A - was im Falle erster Ordnung, d.h. wenn die Differenz der chemischen Verschiebung viel größer ist als die Kopplungskonstante J_{AB} - zu einem Dublett und zu einem Quintett führt. Im Falle der OTeF₅-(OSeF₅-, NTeF₅) Gruppe ist die Kopplungskonstante in der Größenordnung der Differenz der chemischen Verschiebung, so daß Spektren höherer Ordnung zu beobachten sind.

Der R-Wert ($R = J_{AB} / \nu_A - \nu_B$) ist ein direktes Maß für die Entartung des Spektrums. Ist $R < 1,5$, so ist das Spektrum im allgemeinen sofort als AB₄-Spektrum erkennbar und nach der Methode von Harris und Packer¹⁹⁾ exakt ausmeßbar, wie am folgenden Beispiel erläutert werden soll:

Abb.2. ¹⁹F-Kernresonanz-Spektrum von F₅SeOH in CH₂-CN



δ_A ergibt sich aus der Singulett-Linie des A-Teils. δ_B findet man aus dem arithmetischen Mittel der beiden dem A-Teil zugewandten Dublett-Linien. $\delta_B = D_1 + D_3/2$. Die Kopplungskonstante J_{AB} ergibt sich zu

$$J_{AB} = \frac{2(T_1 - T_3) - D_1 + D_3}{3} .$$

Für den Fall $R > 1,5$ ist wegen der dann ins Gewicht fallenden Linienbreite eine Analyse sehr schwierig.

Da sich die AB_4 -Spektren verschiedener Verbindungen sowohl in ihrem Aussehen (verschiedene R-Werte) als auch in ihren chemischen Verschiebungen beträchtlich unterscheiden, ist es oft schon anhand der ^{19}F -NMR-Spektren möglich zu beurteilen, ob eine Reaktion stattgefunden hat und ob ein einheitliches Produkt entstanden ist.

Die chemische Verschiebung der äquatorialen Fluoratome (B_4 -Teil) reagiert nämlich auf die Substitution von Sauerstoff auffallend schwach, während die Verschiebung des axialen Fluoratoms (A-Teil) sehr empfindlich reagiert.²⁰⁾

Für sehr einfache OTeF_5 -Verbindungen, z.B. $\text{CH}_3\text{-OTeF}_5$, läßt sich die chemische Verschiebung des axialen Fluoratoms gut mit der Elektronegativität von M korrelieren.¹⁷⁾ In den Spektren dieser einfachen Derivate befindet sich der A-Teil stets bei niedrigerem Feld als der B_4 -Teil. Bei komplizierteren Verbindungen wie $\text{W(OTeF}_5)_6$ und in vielen anderen Fällen ist es oft umgekehrt. In einigen Grenzfällen fallen A- und B_4 -Teil fast genau zusammen: $\text{ReO}_2(\text{OTeF}_5)_3$, $\text{O=V(OTeF}_5)_3$ u.a. Hier entartet das Spektrum fast ganz zu einer Linie.

Kopplungen zu Kernen außerhalb der OTeF_5 -Gruppe werden ebenfalls beobachtet.²⁰⁾ Die Kopplung mit äquatorialen Fluoratomen ist dabei stets viel größer als mit axialen Fluoratomen; letztere wird oft gar nicht beobachtet.

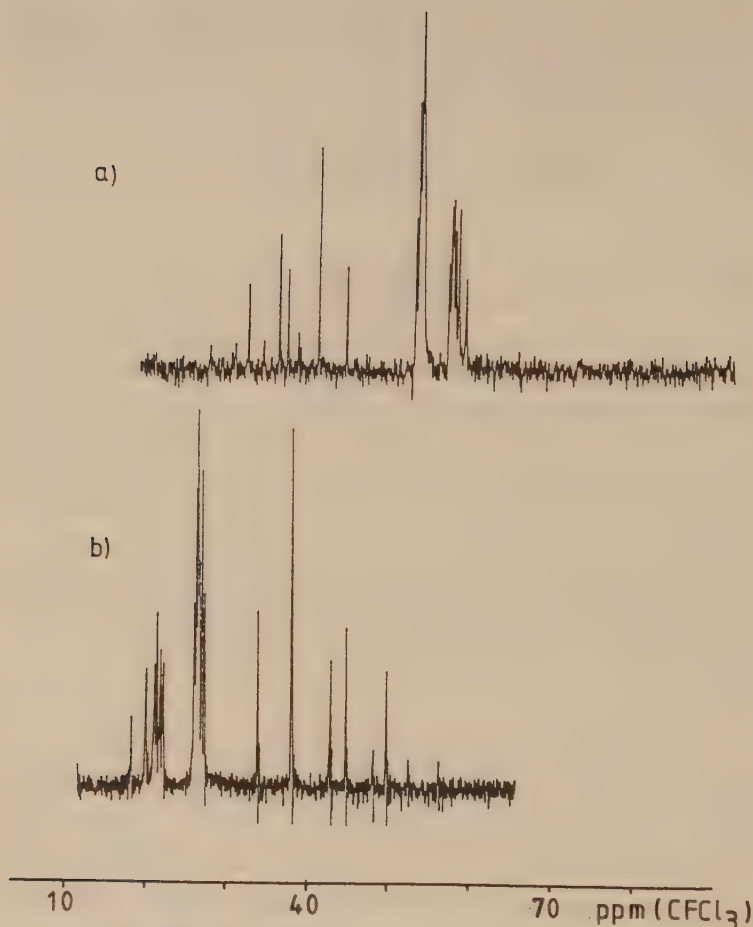


Abb. 3: ^{19}F -NMR-Spektren von a) $\text{CH}_3\text{-OTeF}_5$ und b) $\text{W(OTeF}_5)_6$

Die Schwingungsspektren der OTeF_5^- (OSeF_5^-) Verbindungen

Die Schwingungsspektren der einfachen OTeF_5^- bzw. OSeF_5^- Verbindungen waren bereits Gegenstand umfangreicher Untersuchungen.^{11,21,22)}

Die Anionen OTeF_5^- (OSeF_5^-) zeigen exakt die für C_{4v} -Symmetrie geforderten Schwingungen. Bei der freien Säure wird durch eine niedrigere Bandenzahl eine höhere Symmetrie (O_h) vor-

getäuscht, da die Banden, die in der übergeordneten Symmetrie verboten sind, mangels Intensität nicht beobachtbar sind und einige Banden zufällig aufeinanderfallen.

Die inneren Schwingungen der TeF_5 -Gruppe sind weitgehend lagekonstant und wegen ihrer hohen IR- bzw. Raman-Intensität leicht aufzufinden. Hierbei liegen die TeF -Valenzschwingungen zwischen 600 und 750 cm^{-1} , die TeF_5 -Deformationsschwingungen unterhalb 350 cm^{-1} . Das Gesamtbild der TeF_5 -Schwingungen kann im Sinne einer gestörten C_{4v} -Symmetrie ohne Aufhebung der Entartungen gedeutet werden.

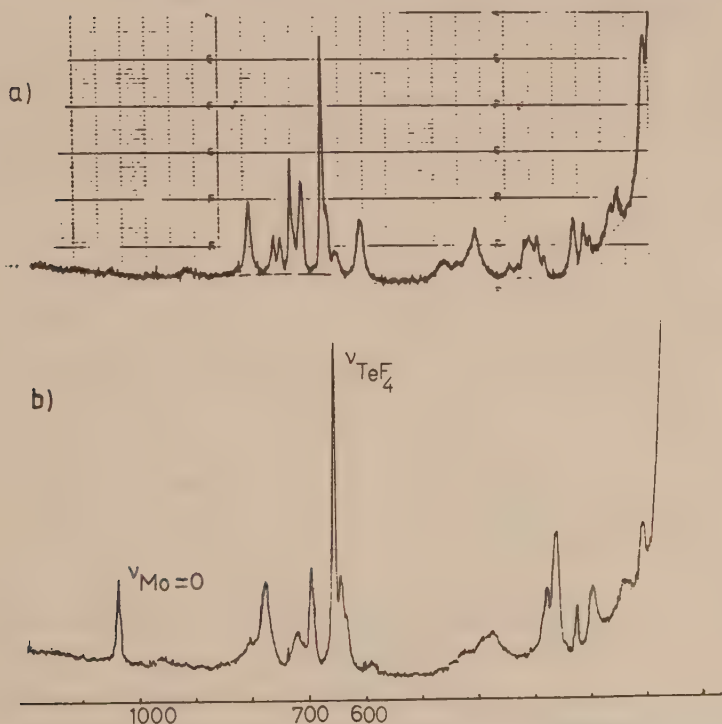


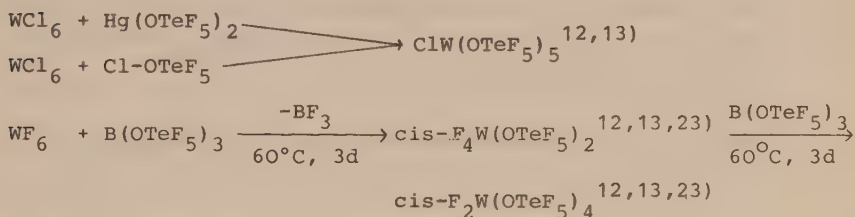
Abb. 4: Ramanspektrum von a) $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$ und von b) $\text{O}=\text{M}(\text{OTeF}_5)_4$

Schon bei den einfachen Halogenverbindungen ergeben sich Schwierigkeiten einer vollständigen Zuordnung der Schwingungsspektren. Geht man zu größeren OTeF_5 - (OSeF_5 -) Verbindungen über, so ist eine vollständige Zuordnung nur noch unter erheblichem Aufwand möglich. Einige Banden des Spektrums lassen sich jedoch ohne Schwierigkeiten zuordnen. So ist die polarisierte ν_{TeF_4} (A_1 in der lokalen C_{4v} -Symmetrie der OTeF_5 -Gruppe) meist die dominierende Bande des Ramanpektrums. Treten Element-Sauerstoff-Doppelbindungen, wie z.B. in $\text{O}=\text{M}(\text{OTeF}_5)_4$, auf, so ist die dazugehörige Bande ebenfalls leicht zuzuordnen.

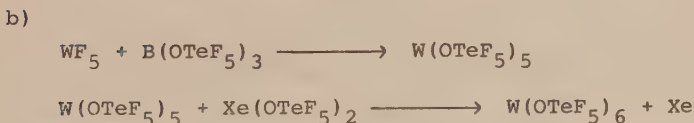
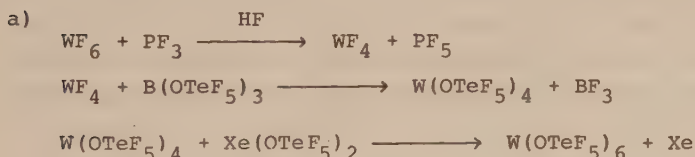
Viele OTeF_5 -Verbindungen sind aber für das IR-Küvettenmaterial zu aggressiv und zum Teil gegen das Laserlicht bei der Aufnahme von Ramanspektren zu empfindlich.

Pentafluorotellurate(VI) des Wolfram

Das Wolfram schien am ehesten von allen Nebengruppenelementen in der Lage, eine Verbindung des Typs $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$ auszubilden. Allerdings war die Synthese aus WF_6 bzw. WCl_6 direkt nicht möglich, die Substitution blieb stets unvollständig:



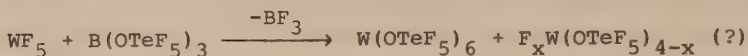
Als noch verbleibende Möglichkeiten zur Darstellung von $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$ blieben die Oxidation von $\text{W}(\text{OTeF}_5)_4$ bzw. $\text{W}(\text{OTeF}_5)_5$, die aus WF_4 bzw. WF_5 herzustellen wären:



Beiden Verfahren stellt sich die Schwierigkeit der Darstellung von WF_4 ^{24,25)} und WF_5 ^{26,27)} in den Weg.

Bei der Umsetzung von WF_4 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ bildete sich ein grauer Feststoff; seine Sublimation im Ölpumpenvakuum ergab eine analytisch nicht untersuchbare Menge einer glasigen, leicht zerfließlichen Substanz.

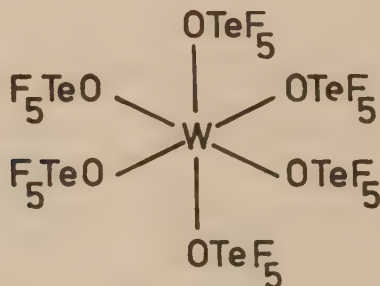
Hingegen führte die Umsetzung von WF_5 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ in Frigen 113 ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) wider Erwarten leicht sofort zu $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$:



Der genaue Reaktionsverlauf ist nicht bekannt. Anscheinend disproportioniert die intermediäre fünfwertige Wolframverbindung schnell zur sechs- und vierwertigen Verbindung, wie es auch für WF_5 selbst beobachtet wird.²⁶⁾

Wolfram-hexakis-pentafluorotellurat(VI) $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$,

ist ein farbloser, kristalliner Feststoff (Schmp. 93°C , Subl. $70^\circ\text{C}/0,01 \text{ mbar}$), der sehr luft- und hydrolyseempfindlich ist. Die Identität der Verbindung ist durch die Elementaranalyse und die üblichen spektroskopischen Methoden gesichert. Im ^{19}F -Kernresonanzspektrum beobachtet man ein vollständiges AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen, im W-F-Bereich treten keine Resonanzen auf. Das Ramanspektrum (siehe Abb. 4) weist das Fehlen einer Wolfram-Sauerstoff-Doppelbindung aus. Das zentrale Wolframatom sollte oktaedrisch von den sechs Sauerstoffatomen der OTeF_5 -Gruppen umgeben sein.



Eine vorläufige Bestimmung der Kristallsymmetrie ergab eine triklinen Elementarzelle mit $Z = 2$, also ein anderes System

als im $\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$ ³⁾ (C2/m und monoklin, $z = 2$), $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ ²⁾ ($\bar{R}3$ und triklin, $z = 1$) oder $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$ ¹⁾ ($\bar{R}3$).

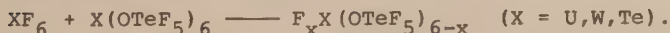
Es ist anscheinend so, daß die Moleküle $\text{X}(\text{OTeF}_5)_6$ aufgrund ihrer kugelhähnlichen Gestalt auf verschiedenen Wegen packen können, was von geringfügigen Variationen des Bindungswinkels am Sauerstoff beeinflusst wird.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Hexakis-pentafluorotellurate (VI)

Verbindung	Schm. (°C)	Subl. (°C/10 ⁻² Torr)	X-O-Te- Bindungs- winkel
$\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$	160	60	170°
$\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$	93	70	?
$\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$	242	100	139°
$\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$	Zersetzung	-50	?

Mit der gelungenen Synthese von $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$ stehen somit drei Modellsubstanzen zur Verfügung, die eine beweiskräftige Aussage über den Einfluß der d- und f-Orbitale auf den X-O-Te-Bindungswinkel ($X = \text{U}, \text{W}, \text{Te}$) gestatten würden, wenn die genaue Struktur des $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$ auch bekannt wäre.

In seinem chemischen Verhalten dürfte $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$ eine Mittelstellung zwischen $\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$ ³⁾ und $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ ²⁾ einnehmen. Dies gilt sowohl für das Hydrolyseverhalten als auch für die Ligandenaustauschreaktionen



Gemischtsubstituierte Wolframverbindungen $F_xW(OTeF_5)_{6-x}$

Da nunmehr $W(OTeF_5)_6$ hergestellt werden konnte, war klar, daß alle Verbindungen des Typs $F_xW(OTeF_5)_{6-x}$ existenzfähig sein sollten. Einige der $-OTeF_5$ -ärmeren Verbindungen waren ja schon direkt erhalten worden.

In ein NMR-Röhrchen wurden 0,48 g (0,297 mmol) $W(OTeF_5)_6$, 0,5 ml Frigen 11 ($CFCl_3$) und 0,2 g WF_6 kondensiert und abgeschmolzen. Durch leichtes Erwärmen wurde das Reaktionsgemisch in Lösung gebracht.

Tabelle 2. ^{19}F -Kernresonanzdaten der Verbindungen $F_xW(OTeF_5)_{6-x}$, hergestellt durch Auflösen von $W(OTeF_5)_6$ in WF_6 . Nur die Resonanzen der Wolfram gebundenen Fluoratomte sind aufgeführt. (56,4 Mhz, $CFCl_3$ als int. Standard)

Verbindung	chem. Verschiebung (ppm)	Kopplungs- konstanten J_{AB} (Hz)
WF_6	-166	-
$F_5W-OTeF_5$	A: -171.9 B ₄ : -164.8	60 -
$cis-F_4W(OTeF_5)_2$	A ₂ : -172.6 B ₂ : -164.3	57
$trans-F_4W(OTeF_5)_2$	-164.4	-
$sym-F_3W(OTeF_5)_3$	-172.5	-
$asym-F_3W(OTeF_5)_3$	A: -172.2 B ₂ : -165.4	60
$cis-F_2(OTeF_5)_4$	-170.2	-
$trans-F_2(OTeF_5)_4$	-164.8	-
$FW(OTeF_5)_5$	-171.5	-
$W(OTeF_5)_6$	-	-

Die Reaktion von $W(OTeF_5)_6$ mit WF_6 verläuft sehr langsam, innerhalb von Tagen und Wochen. Sie konnte mit der ^{19}F -Kernresonanz verfolgt werden. Sie zeigt im Gebiet um $\delta = +40$ ppm (gegen $CFCl_3$) das Vorhandensein zahlreicher verschiedener $OTeF_5$ -Gruppen, erkenntlich an den typischen AB_4 -Spektren höherer Ordnung. Die Kernresonanzen der direkt am Wolfram gebundenen Fluoratome fallen in ein enges Gebiet (-163 ppm - -173 ppm), jedoch weit von den anderen Fluoratomen (Te-F) entfernt. Die Zuordnung der Resonanzen erfolgte an Hand von Multipliettaufspaltungen ($F_5W-OTeF_5$: Dublett-Quintett-Spektrum, $cis-F_4W(OTeF_5)_2$: Triplett-Triplett-Spektrum, $asym-F_3W(OTeF_5)_3$: Dublett-Triplett-Spektrum) und im Falle der anderen Verbindungen, die alle nur Singulettlinien zeigen ($trans-F_4W(OTeF_5)_2$, $sym-F_3W(OTeF_5)_3$, $cis-F_2W(OTeF_5)_4$, $trans-F_2W(OTeF_5)_4$ und $FW(OTeF_5)_5$), aufgrund des zeitlichen Verlaufs der Reaktion. So ist das erste Reaktionsprodukt zweifelsfrei $FW(OTeF_5)_5$, gefolgt von cis - und $trans-F_2W(OTeF_5)_4$ usw.

Im Vergleich zum Uranhexafluorid¹²⁾, wo diese stufenweise Substitution unter Ligandenaustausch ebenfalls durchgeführt worden ist, ergeben sich drei auffallende Unterschiede:

- 1) UF_6 reagiert mit $U(OTeF_5)_6$ spontan unter Bildung aller gemischt substituierten Verbindungen, d.h. also weitgehend unabhängig von der vorangegangenen Substitution, während bei der entsprechenden Reaktion der Wolframverbindungen sich die jeweiligen gemischt substituierten Verbindungen erst nach und nach aus den gerade vorher entstandenen über einen Zeitraum von sechs Wochen bilden.
- 2) Die Resonanzen der am Uran verbliebenen Fluoratome erstrecken sich über einen relativ großen ppm-Bereich (-750 bis -820 ppm), beim Wolfram hingegen drängen sie sich in einem sehr engen ppm-Bereich (-160 bis -175 ppm) zusammen.
- 3) Trägt man die chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit

von der Gesamtzahl der am Zentralatom verbliebenen Fluoratome in ein Diagramm ein, gruppieren sich die Resonanzen der Verbindungen $F_x^X(OTeF_5)_{6-x}$ ($X = U, W$) um zwei Linien: Die Resonanzen der Fluoratome in trans-Stellung zu einem anderen Fluoratom erscheinen bei höheren δ -Werten als die Resonanzen der Fluoratome, die sich in trans-Stellung zu einer $OTeF_5$ -Gruppe befinden. Bei den $F_x^U(OTeF_5)_{6-x}$ -Verbindungen verhält es sich gerade umgekehrt.

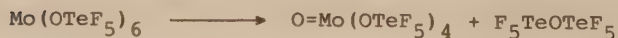
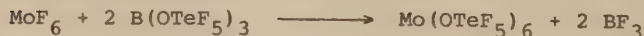
Eine Reindarstellung aller Verbindungen $F_x^W(OTeF_5)_{6-x}$ wurde nicht angestrebt, da - wie schon im Falle des Systems $F_x^U(OTeF_5)_{6-x}$ ³⁾ - Interconvertierung zu erwarten war.

Nur im System $F_x^{Te}(OTeF_5)_{6-x}$ können nahezu alle Verbindungen rein dargestellt werden²⁾. Die kinetische Inertheit der Zentralatome fällt also in der Reihenfolge $Te > W > U$.

Pentafluorotellurate(VI) des Molybdän

Ermutigt durch den glatten Reaktionsverlauf von WF_5 mit $B(OTeF_5)_3$ zu $W(OTeF_5)_6$ wurde versucht, die analoge Molybdänverbindung $Mo(OTeF_5)_6$ darzustellen, zumal sich Molybdän und Wolfram chemisch recht ähnlich sind. Hier sollte MoF_6 zum Ziel führen, das ja bedeutend reaktiver ist als WF_6 .

Die Reaktion von MoF_6 ²⁸⁾ mit $B(OTeF_5)_6$ in Frigen 113 ($C_2Cl_3F_3$) wurde in einem Edelfingerstahlautoklaven bei leicht erhöhter Temperatur ausgeführt und lieferte in guter Ausbeute einen sandfarbenen Feststoff, der im Ölpumpenvakuum sublimiert werden konnte. Als flüchtiges Nebenprodukt wurde ausschließlich $F_5TeOTeF_5$ gefunden, das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Dies legt folgenden Reaktionsverlauf zugrunde:



Die intermediäre vollständig substituierte Molybdänverbin-

dung spaltet aufgrund der großen Gruppenthäufung das Tellur-oxid ab und geht in $\text{O}=\text{Mo}(\text{OTeF}_5)_4$ über.

Die Gründe, warum letzten Endes nicht $\text{Mo}(\text{OTeF}_5)_6$ gebildet wird, dürften zum einen in der geringen Größe des Molybdäns liegen, zum anderen spielt sicherlich die Fähigkeit der Metall- und Sauerstoffbahnfunktionen unter Ausbildung merklicher Molybdän-Sauerstoff- π -Bindung zu überlappen, gerade beim Molybdän eine wichtige Rolle.

Molybdän-oxy-tetrakis-pentafluorotellurat(VI),
 $\text{O}=\text{Mo}(\text{OTeF}_5)_4$,

bildet weiße, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche Kristalle aus, die im Vakuum sublimiert werden können (Subl. $60^\circ\text{C}/0,01$ mbar, Schmp. 73°C). Es löst sich sehr gut in Frigen 113 und Frigen 11 und kann aus Perfluor-n-hexan umkristallisiert werden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum liefert ein sehr stark entartetes AB_4 -Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 45,5$ ppm, $\delta_{\text{B}} = 45,9$ ppm), im Mo-F-Bereich werden keine Signale beobachtet. Das Raman-spektrum (siehe Abb. 4) zeigt bei 1040 cm^{-1} ein scharfes Signal, das eindeutig einer Molybdän-Sauerstoff-Doppelbindung zugeordnet werden kann. Daneben tritt als dominierende Bande des Spektrums - wie bei allen Verbindungen, die OTeF_5 -Gruppen enthalten - bei 666 cm^{-1} die symmetrische TeF_4 -Valenzschwingung auf. Im Massenspektrum von $\text{MoO}(\text{OTeF}_5)_4$ kann der Molpeak, die Gruppe $\text{MoO}(\text{OTeF}_5)_4^+$, $m/e = 1058 - 1078$, noch festgestellt werden. Die Massenzahlen konnten allerdings nur durch Extrapolation bestimmt werden, und nicht wie üblich durch Vergleich mit Ionen bekannter Masse (PFK-Methode). Die Berechnung der Isotopenverteilung mittels eines Computers ergibt, daß die Peakgruppe theoretisch 48 Massenzahlen breit ist.

Aus diesen Daten und der Elementaranalyse ergibt sich, daß es sich bei der isolierten Verbindung um $\text{O}=\text{Mo}(\text{OTeF}_5)_4$ handeln muß, was schließlich durch die Einkristallstrukturanalyse abgesichert wurde.

Nach der Theorie der Elektronenpaar-Abstoßung (VSEPR-Theo-

rie)⁵²⁾ sind für $\text{O}=\text{Mo}(\text{OTeF}_5)_4$ zwei Strukturen möglich, wenn man Ligandenverbrückungen ausschließt: die trigonal-bipyramidale Struktur mit dem doppelt gebundenen Sauerstoffatom in der äquatorialen Position sowie die quadratisch-pyramidale Anordnung der Liganden um das Mo-Atom mit dem Sauerstoff an der Spitze der Pyramide.

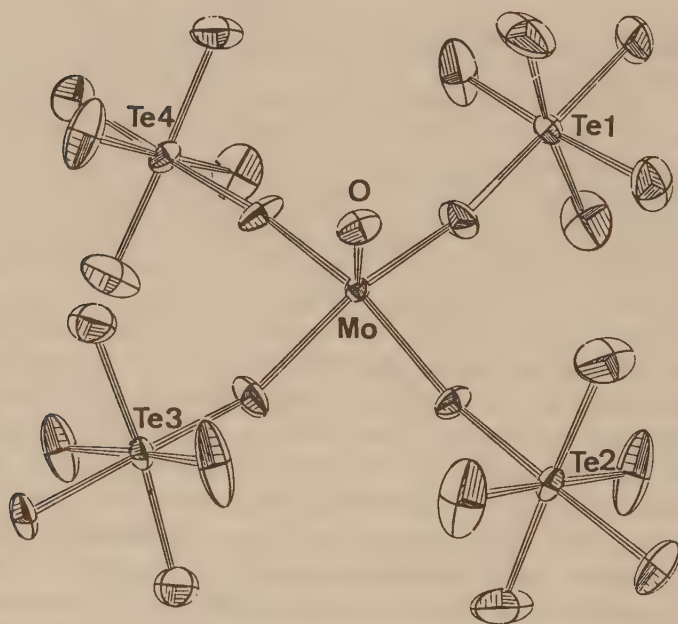


Abb. 5: Molekülstruktur von $\text{O}=\text{Mo}(\text{OTeF}_5)_4$

Die Schwingungsellipsoide geben 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit an. Die vier einfach gebundenen Sauerstoffatome sind annähernd quadratisch geordnet, das doppelt gebundene Sauerstoffatom besetzt somit die Spitze einer quadratischen Pyramide. Das Molybdänatom sitzt innerhalb dieser Pyramide, also oberhalb der Basis, dem doppelt gebundenen Sauerstoff zugewandt. Die Unterseite der quadratischen Pyramide ist frei, wenn man von einem (Te)-F-Atom absieht, welches sich im 255 pm Abstand fast genau in Richtung der sechsten mög-

lichen Koordinationsstelle aufhält. (Winkel $O=Mo \cdots F' = 179,6^\circ$).

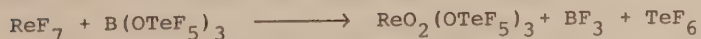
In diesem Falle hat das zentrale Molybdänatom eine quadratisch-pyramidale Umgebung. Das doppelt gebundene Sauerstoffatom besetzt die Spitze der Pyramide. Das Molybdänatom befindet sich etwas oberhalb der Basisebene. Diese geometrische Anordnung ist überraschend, da für die verwandte Verbindung $O=Mo[OC(CF_3)_3]_4$ eine trigonal-bipyramidale Umgebung für das Molybdänatom gefunden wurde.²⁹⁾

Der Unterschied könnte sich dadurch ergeben, daß in $O=Mo(OTeF_5)_4$ ein Fluoratom eines benachbarten Moleküls in größerer Entfernung (225 pm) die freie Stelle des Koordinationsoktaeders besetzt. Dies wäre andererseits eine Besonderheit, da die Fluoratome der $OTeF_5$ -Gruppen wenig zur Brückenbildung neigen. Tatsächlich ist der Te-F-Abstand dieses ausgezeichneten Fluoratoms nur ganz geringfügig länger (185 pm) als der aller anderen Te-F-Abstände. (170 - 181 pm). Molybdänoxid-tetrahalogenide selbst sind stark verbrückt und erreichen dadurch eine fast oktaedrische Koordination.³⁰⁾

Pentafluorotellurate(VI) des Rhenium

Nachdem es beim Wolfram in einfacher Weise gelungen war, die vollständig substituierte Verbindung $W(OTeF_5)_6$ darzustellen, wurden die Fluoride des Rhenium näher untersucht. Wenn auch eine Verbindung wie $Re(OTeF_5)_7$ aufgrund der zu großen Gruppenthäufung am Rhenium nicht unbedingt zu erwarten war, sollte es doch gelingen, ein Rhenium-pentafluorotellurat(VI) zu synthetisieren.

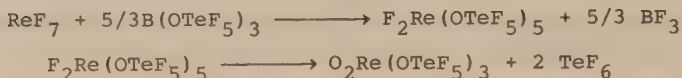
Zunächst wurde ReF_7 ³¹⁾ mit der Borverbindung umgesetzt:



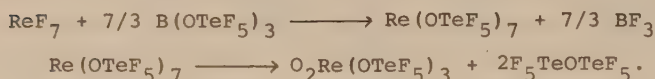
Im Vergleich zu WF_5 ^{26,27)} und MoF_6 ²⁸⁾ reagiert ReF_7 ^{31,32)} sehr langsam mit $B(OTeF_5)_3$. Vollständiger Umsatz wird erst nach 3 - 4 Tagen und erhöhter Reaktionstemperatur erreicht.

Als einzig rein dargestellte Verbindung fällt $\text{ReO}_2(\text{OTeF}_5)_3$ an.

Die Analyse der flüchtigen Produkte ergab ausschließlich BF_3 und TeF_6 . Dies bedeutet, daß die Reaktion gemäß folgendem Schema abläuft:



Wäre möglicherweise als Zwischenverbindung $\text{Re}(\text{OTeF}_5)_7$ gebildet worden, müßte als flüchtiges Nebenprodukt $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ anfallen, das weder IR- noch kernresonanzspektroskopisch nachzuweisen war:



Rhenium-bisoxo-tris-pentafluorotellurat(VI) $\text{ReO}_2(\text{OTeF}_5)_3$,

ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die sehr luft- und hydrolyseempfindlich ist. Sie läßt sich leicht im Ölpumpenvakuum bei 30°C/0,01 mbar destillativ reinigen. Die Identität der Verbindung ist durch die Elementaranalyse und die üblichen spektroskopischen Methoden abgesichert. Unklar bleibt die Struktur. Sicher ist aufgrund der Schwingungsspektren nur, daß eine reguläre D_{3h} -Konfiguration nicht vorhanden ist, allerdings auch nicht zu erwarten war. Raman- und IR-Studien an monomerem ReO_2F_3 ³³⁾, das in einer Inertgas-Matrix isoliert wurde, ergaben, daß von den sechs möglichen Strukturmodellen, die auf trigonal-bipyramidalen oder quadratisch-pyramidalen Geometrien basieren, nur die trigonale Bipyramide mit den Sauerstoffatomen in der Äquatorebene (C_{2v} -Symmetrie) die beobachteten Spektren unter Berücksichtigung der Auswahlregeln und relativen Bandenintensitäten in befriedigender Weise wiedergibt.

Das gleiche dürfte auch für $\text{O}_2\text{Re}(\text{OTeF}_5)_3$ gelten, zumal die

Fluoratome in den OTeF_5 -Verbindungen nicht zu Verbrückungen neigen. Im Raman-Spektrum treten zwei Banden bei 1027 cm^{-1} und 980 cm^{-1} auf, die eindeutig der symmetrischen und antisymmetrischen $\text{Re}=\text{O}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden können, was eine zentrosymmetrische Struktur ausschließt.

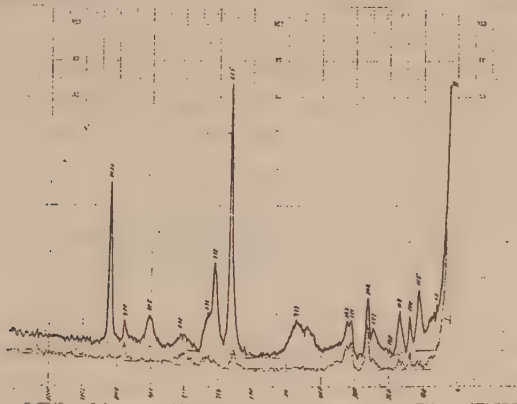


Abb. 6. Raman-Spektrum von $\text{O}_2\text{Re}(\text{OTeF}_5)_3$

Das ^{19}F -Kernresonanzspektrum zeigt ein sehr stark entartetes AB_4 -Spektrum (A- und B_4 -Teil fallen fast zusammen: $\delta_{\text{A}} = 47,1\text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 46,5\text{ ppm}$), $\text{Re}-\text{F}$ -Resonanzen werden nicht beobachtet. Wie im Falle der Molybdänverbindung $\text{MoO}(\text{OTeF}_5)_4$ gibt es auch hier keinen Hinweis auf eine andere $\text{Re}-\text{OTeF}_5$ -Verbindung.

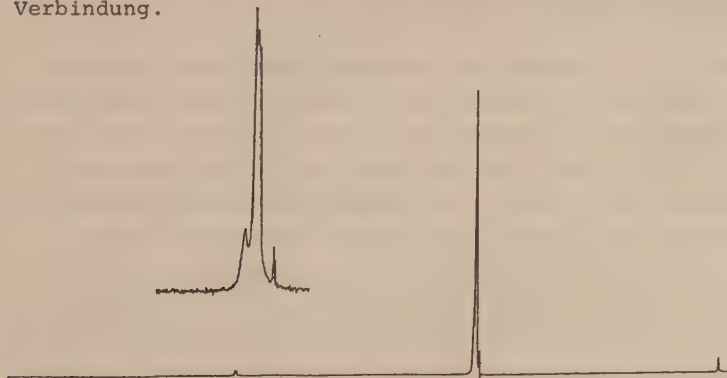


Abb. 7. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{O}_2\text{Re}(\text{OTeF}_5)_3$

Interessanterweise führt auch die Reaktion von $\text{ReF}_6^{34)}$ mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ zu $\text{O}_2\text{Re}(\text{OTeF}_5)_3$. Bei der Umsetzung entsteht zunächst eine viskose blaugrüne Masse, die offenbar noch sechswertiges Rhenium enthält, weil die Aufnahme eines ^{19}F -NMR-Spektrums nicht gelang, offensichtlich infolge des Paramagnetismus der Mischung. Destillation im Ölpumpenvakuum liefert dann reines $\text{O}_2\text{Re}(\text{OTeF}_5)_3$. Zurück bleibt eine dunkelgrüne Masse, die in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist, Wenn auch der Reaktionsweg unübersichtlich bleibt, so kann jedoch festgestellt werden, daß Re-VI in Re-VII und Re-IV disproportioniert, ein Verhalten, das auch schon bei anderen Reaktionen festgestellt worden ist.³⁵⁾

Im Gegensatz hierzu liefert die Umsetzung von Perrhenylfluorid³⁶⁾ mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ in eindeutigen Reaktionsverlauf $\text{ReO}_3\text{-OTeF}_5$. Beide Ausgangsverbindungen werden unter trockenen Bedingungen miteinander vermengt und in einem FEP-Rohr mit Edelstahlventil 6 Tage auf 55°C erhitzt. Einzig flüchtiges Nebenprodukt ist BF_3 .

Wie schon im Falle des $\text{ReF}_7^{31,32)}$ und $\text{ReF}_6^{34)}$, so zeigt sich auch bei $\text{ReO}_3\text{F}^{36)}$, daß die Rheniumfluoride nicht sehr reaktiv gegen die Borverbindung sind.

Perrhenyl-pentafluorotellurat(VI) $\text{ReO}_3\text{-OTeF}_5$,

löst sich nur in Acetonitril und sublimiert bei $94^\circ\text{C}/0,01$ mbar (Schmp. 83°C). Es ist ein lindgrüner, luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff. Die Elementaranalyse und die übrigen spektroskopischen Methoden sichern die Identität der Verbindung. Erwähnenswert bleibt das Raman-Spektrum. Dominierende Bande ist in diesem Fall die symmetrische Re=O - Valenzschwingung bei 1003 cm^{-1} , während bei allen anderen OTeF_5 -Verbindungen die symmetrische TeF_4 -Valenzschwingung die größte Intensität aufweist. Wie für die entsprechenden Perrhenylhalogenide³⁷⁾ darf auch für $\text{ReO}_3\text{-OTeF}_5$ C_{3v} -Symmetrie angenommen werden.

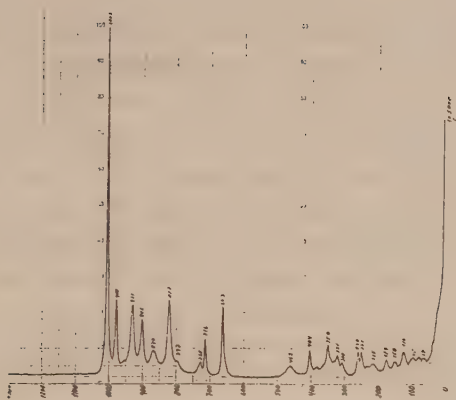
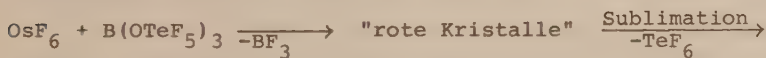


Abb. 8. Raman-Spektrum von $\text{ReO}_3\text{-OTeF}_5$

Pentafluorotellurate(VI) des Osmium

Nachdem es beim Rhenium nicht gelungen war, ein persubstituiertes Derivat $\text{M(OTeF}_5)_7$ bzw. $\text{M(OTeF}_5)_6$ herzustellen, sondern lediglich die entsprechende Oxo-Verbindung $\text{ReO}_2(\text{OTeF}_5)_3$, lag die Hoffnung noch auf OsF_6 , eine Verbindung des Typs $\text{M(OTeF}_5)_6$ zu synthetisieren.

Wie im Falle des Molybdän und Rhenium scheint jedoch auch hier die Koordinationszahl 5 so bevorzugt zu sein, daß OsF_6 spontan zu $\text{O=Os(OTeF}_5)_4$ reagiert:



Es werden jedoch verschiedenfarbige Zwischenprodukte erhalten, wenn das Verhältnis der eingesetzten Ausgangsverbindungen variiert wird:

$\text{OsF}_6 : \text{B}(\text{OTeF}_5)_3 \leq 1 : 1,5$ ——— schwarzes Zwischenprodukt
 $\text{OsF}_6 : \text{B}(\text{OTeF}_5)_3 \geq 1 : 1,5$ ——— rotes Zwischenprodukt
 $\text{OsF}_6 : \text{B}(\text{OTeF}_5)_3 \geq 1 : 2,2$ ——— rotbraunes Zwischenprodukt

Alle Zwischenprodukte lösen sich in Frigen 113 ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) und Frigen 11 (CFCl_3) und ergeben sowohl beim Umkristallisieren als auch beim Sublimieren im Vakuum $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4$. Die Vermessung in der ^{19}F -Kernresonanz ergab selbst in verschiedenen Konzentrationen und Lösungsmitteln immer die gleichen Spektren. Zwar ist intermediär eine rote Verbindung zu beobachten, eine Identifizierung gelang jedoch nicht.

Osmium-oxy-tetrakis-pentafluorotellurat(VI), $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4$,

ist eine kristalline diamagnetische Verbindung, entsprechend $\text{O}=\text{OsF}_4$. Die Kristalle sehen je nach Lichteinfall und Größe farblos, amethystfarben, grün oder schwarz aus, sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und können im Ölpumpenvakuum bei erhöhter Temperatur leicht sublimiert werden (Schmp. $95,7^\circ\text{C}$; Subl. $65^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar). Die Osmiumverbindung ist durch die üblichen spektroskopischen Methoden vollständig charakterisiert. In der Elementaranalyse deutet das starke Abweichen von dem Wert des berechneten Osmiumgehaltes bereits auf mitkristallisierendes TeF_4 hin (Os: ber. 16,39 %, gef. 13,6 %). Ebenso liefert das ^{19}F -Kernresonanzspektrum neben dem bekannten AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen noch ein Signal, das vorhandenem TeF_4 zugeschrieben werden muß. Eine Aussage über die Lage der Osmium-Sauerstoff-Doppelbindung läßt sich nicht treffen, da sich die Substanz im Laserlicht zersetzt. Es fällt auf, daß $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4$ wie $\text{ReO}_2(\text{OTeF}_5)_3$ eine andere Fragmentierung bevorzugt, als die meisten anderen OTeF_5 -Verbindungen. Hier wird nicht wie üblich zuerst ein Fluor-Atom oder eine OTeF_5 -Gruppe abgespalten, sondern TeF_5 unter Erhaltung der Os-O-Bindungen, was möglicherweise darauf hinweist, daß diese Bindungen auch unter massenspektroskopischen Bedingungen besonders stabil sind.

Langsame Umkristallisation aus CFCl_3 (Frigen 11) ergab die

Hauptmenge der Kristalle zurück mit dem beschriebenen Polychroismus. Viele untersuchte Kristallspezies erwiesen sich als Zwillinge mit sehr schlechten Beugungseigenschaften. Einige der Kristalle waren aber einheitlich tiefgrün gefärbt und erwiesen sich als Einkristalle. Die Kristallstrukturuntersuchung dieser Spezies ergab die Verbindung



Die Molekülgestalt ist der des $\text{O} = \text{Mo}(\text{OTeF}_5)_4$ ähnlich, siehe Abb. 5.

Die OTeF_5 -Gruppen besetzen wiederum die Basis einer quadratischen Pyramide und der doppelt gebundene Sauerstoff die Spitze derselben. Allerdings wird hier die Koordination tatsächlich durch ein einzelnes F^- -Ion zu einer ungefähr oktaedrischen vervollständigt. Dieses F^- -Ion wird von mitkristallisiertem TeF_4 geliefert. Der Abstand des F^- -Ions ist mit 205 pm näher dem Osmiumatom als dem nächsten Telluratome (223 pm) und könnte somit tatsächlich der Koordinationssphäre des Osmium zugeordnet werden. Der Bindungsabstand im OsF_6 wird mit 183(1) pm angegeben³⁸⁾. Nichts spricht jedoch gegen seine Beschreibung als Brückenfluoratom. Der andere Bestandteil der Kristallstruktur, das polymere TeF_4 , ist in Abb. 10 enthalten. Die Kette besteht aus drei verschiedenen TeF_4 -Einheiten, von denen die erste - Te(5) - wegen der Fluorbrücke zum Osmiumatom zu einer TeF_3^+ -Einheit entartet ist.

Die beiden anderen - Te(6) und Te(7) - zeigen, als Moleküle betrachtet, die typische C_{2v} -Symmetrie mit einem sehr engen und einem sehr weiten TeF_2 -Winkel. Die Koordinationssphäre aller Telluratome wird durch Brückenbildung erweitert, siehe Abb. 10, dort gestrichelt gezeichnet. Dadurch gelangen die Telluratome Te(6) und Te(7) - das nichtbindende Elektronenpaar eingerechnet - eine verzerrt oktaedrische Koordina-

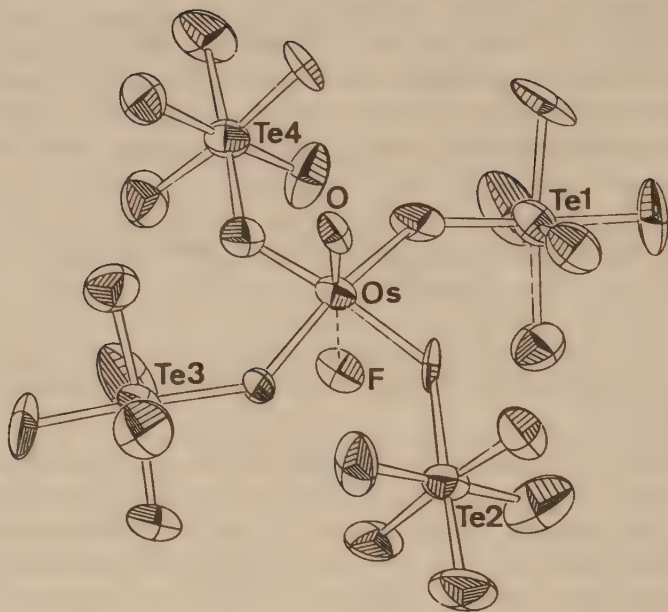


Abb. 9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von
 $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4 \cdot \text{F}^- \cdot \text{TeF}_3^+ \cdot 2\text{TeF}_4$: Molekülstruktur von
 $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4$

Abgesehen von der Verdrillung der $-\text{OTeF}_5$ -Liganden ist die Struktur nahezu identisch mit der des $\text{O}=\text{Mo}(\text{OTeF}_5)_4$, siehe Abb. 5. Das Osmiumatom liegt ebenfalls oberhalb der Basisfläche einer quadratisch-pyramidalen Pyramide, an deren Spitze das doppelt gebundene Sauerstoffatom sitzt. Die Position, die das Koordinationsoktaeder komplettiert, ist hier durch ein einzelnes Fluoridion im Abstand von 205 pm besetzt, in der Abbildung mit gestrichelter Linie gezeichnet. Die Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit an.

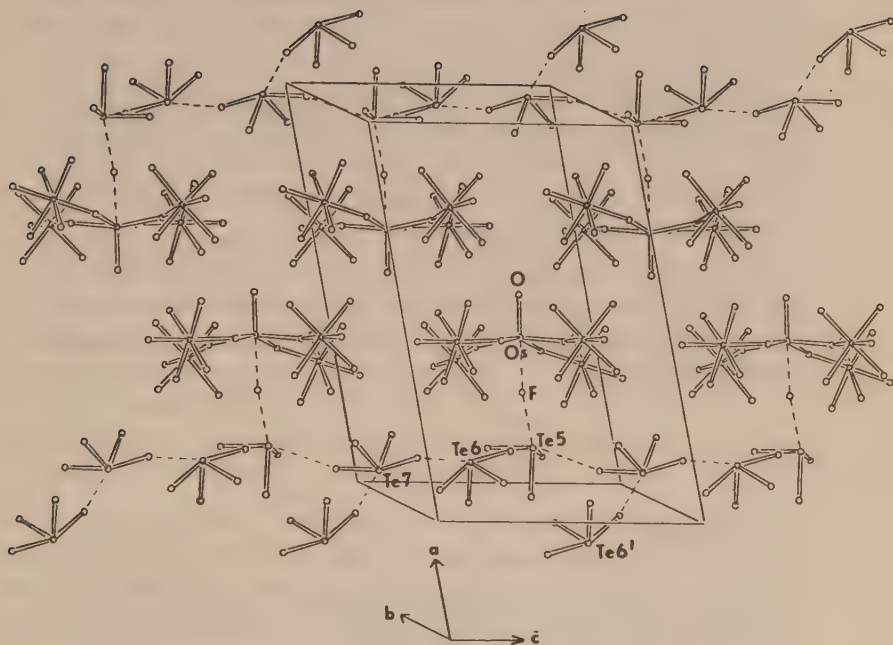
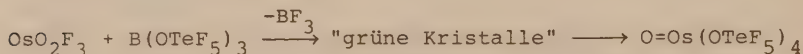


Abb. 10: Schematische Darstellung der Gesamtstruktur von $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4 \cdot \text{F}^- \cdot \text{TeF}_3^+ \cdot 2\text{TeF}_4$.

Die Abbildung zeigt die interessante Kombination von Moleküleinheiten mit einer TeF_4 -Kettenstruktur. Beide Kristallbestandteile werden durch ein Fluoridion (F) verbunden. Fluorbrücken (stets gestrichelt gezeichnet) bewerkstelligen auch die Kettenbildung der TeF_4 - bzw. TeF_3^+ -Einheiten untereinander.

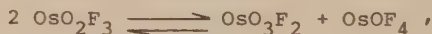
tion, vergleichbar der Molekülstruktur des JF_5 , und das ausgezeichnete Telluratome $\text{Te}(5)$ eine siebenfache Koordination, vergleichbar der Molekülstruktur des XeF_6 . Die Kettenbildung von TeF_4 ist offenbar eine Eigenheit desselben. Sie wird auch in reinem TeF_4 beobachtet³⁹⁾. Es fällt jedoch auf, daß in reinem TeF_4 stets cis-ständige, in der vorliegenden Struktur stets trans - ständige Fluoratome die Brückenbildung bewirken.

Das siebenwertige OsO_2F_3 ⁴⁰⁾ reagiert mit der Borverbindung in Perfluor-n-hexan unter Erwärmen auf 45°C zunächst zu einem feinkristallinen grünen Zwischenprodukt unbekannter Zusammensetzung:



Dieses löst sich in Frigen 113 ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) und Frigen 11 (CFCl_3) mit blauer Farbe und bildet beim Auskristallisieren schwarze Kristalle, die auch bei schonend ausgeführter Sublimation im Vakuum isoliert werden. In beiden Fällen handelt es sich wiederum um $\text{O=Os}(\text{OTeF}_5)_4$.

Dies kann damit erklärt werden, daß OsO_2F_3 leicht disproportioniert und folgendes Gleichgewicht ausbildet,



in dem sowohl Ligandenübertragung als auch Oxidation-Reduktion des Osmiums eine Rolle spielen.⁴⁰⁾

Zum anderen könnte die Struktur des OsO_2F_3 aus einer Kette von OsOF_4 - und OsO_3F_2 -Einheiten bestehen, die über Fluoratome zusammengehalten werden. Die Osmiumatome besitzen darin bereits formal die Oxidationsstufen +6 und +8.⁴⁰⁾

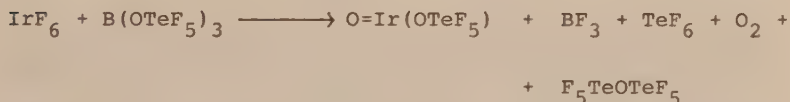
Das achtwertige OsO_3F_2 ⁴¹⁾ bildet bei der Reaktion mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ OsO_4 unter Freisetzung von BF_3 und TeF_6 :



Die Tendenz von Osmiumoxidfluoriden, OsO_4 zurückzubilden, ist auch sehr oft beobachtet worden bei Versuchen, neue Glieder dieser Verbindungsklasse, wie OsOF_6 oder OsO_2F_4 , herzustellen.

Pentafluorotellurate (VI) des Iridium

Beim Iridium reißt die Serie der höchstwertigen Verbindungen ab, die Umsetzung von IrF_6 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ verläuft unter Reduktion des Iridiums zu Ir^{III} unter gleichzeitiger Freisetzung von Inertgas:



Flüchtige Stoffe, die während der Reaktion gebildet und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden können, sind BF_3 , TeF_6 und $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$. Dies legt einen äußerst verwickelten Reaktionsverlauf zugrunde. Sehr wahrscheinlich reicht die Oxidationskraft des IrF_6 noch nicht ganz aus, um allen Sauerstoff aus der Borverbindung in Freiheit zu setzen.

Iridium-oxy-pentafluorotellurat(VI), $\text{O}=\text{Ir}(\text{OTeF}_5)$,

bildet schwarzviolette Kristalle, die bei 215°C unter Zersetzung schmelzen. Sublimationsversuche im Hochvakuum verliefen ergebnislos, desgleichen löst sich die Verbindung in keinem der üblichen Lösungsmittel, weshalb bisher Kristallisationsversuche fehlschlugen und ein ^{19}F -Kernresonanzspektrum nicht aufgenommen werden konnte. Für die vorgeschlagene Verbindung spricht bis zu diesem Zeitpunkt die Elementaranalyse, ebenso das Massenspektrum. Der Molpeak, die Gruppe $\text{OIr}(\text{OTeF}_5)$, findet sich bei $m/e = 450$, daneben erscheint das übliche Fragmentierungsmuster der OTeF_5 -Gruppe.

Ein Beweis für die Iridium-Sauerstoff-Doppelbindung steht allerdings noch aus, da sich die Substanz bei der Aufnahme des Raman-Spektrums im Laserlicht zersetzt.

Sollte die vorgeschlagene Verbindung durch weitere Untersuchungen bestätigt werden, wäre es zum ersten Male gelungen, eine Verbindung herzustellen, die eine Iridium-Sauerstoff-Doppelbindung enthält und als Oxidfluoridanalogenes des Ir^{III} aufgefaßt werden kann.

Bis zur heutigen Zeit sind keine Iridiumoxidfluoride bekannt. Es wurde daher in einem typischen Experiment IrF_6 mit SeO_2F_2 ⁴²⁾ umgesetzt:



Die Hoffnung bestand darin, daß das Selenyl-fluorid ein Sauerstoffatom auf das Iridium überträgt und gleichzeitig zwei Fluoratom von IrF_6 aufnimmt unter Bildung von SeOF_4 , das unter diesen Reaktionsbedingungen sofort zu Diselendioxidoktafluorid dimerisiert.⁴³⁾

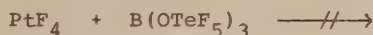
Die Reaktion wurde in einem 5 mm FEP-Röhrchen ausgeführt, als Reaktionsmedium Perfluor-n-hexan gewählt. Nach langsamem Auftauen aus -110°C veränderte sich die Farbe der Reaktionsmischung von blau über gelbgrün nach dunkelbraun. Gleichzeitig konnte über ein Manometer Druckzunahme (Sauerstoff!) festgestellt werden. Die Probe wurde kernresonanzspektroskopisch vermessen, ergab jedoch weder für IrOF_4 noch für $(\text{SeOF}_4)_2$ sichtbare Anhaltspunkte.

Liefert IrF_6 noch ein Pentafluorotellurat(VI), verläuft die Reaktion mit IrF_5 ⁴⁷⁾ weitaus heftiger, was auf die größere Bindungspolarität Ir-F in IrF_5 zurückzuführen ist. Nach Abpumpen aller flüchtigen Anteile wird ein schwarzer Teer isoliert, der zwar etwas in Acetonitril löslich ist, das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt aber im Te-F-Bereich keinerlei Resonanzen.

Pentafluorotellurate (VI) des Platin

Der Versuch, die Chemie des Liganden OTeF_5 auf das Nachbar-
element PtF_6 ⁴⁴⁾ zu übertragen, ist nicht mehr gelun-
gen. PtF_6 , bekanntlich eines der stärksten Oxidations-
mittel und aggressivsten Fluorierungsmittel überhaupt,
wird durch die Borverbindung in unkontrollierter Reak-
tion zu einem stark gefärbten, unlöslichen Feststoff re-
duziert.

Geht man zum niederwertigen Platintetrafluorid⁴⁵⁾ über,
ist selbst bei stark erhöhter Temperatur und sehr langer
Reaktionsdauer keine Umsetzung mehr festzustellen.



Vergleicht man das Verhalten der Hexafluoride der Element-
e der dritten Übergangsreihe, so ist festzustellen, daß
sie überraschend starke Oxidationsmittel sind, wie die Re-
aktionen mit Xenon, NO und NOF beweisen, wobei die Oxi-
dationskraft vom WF_6 zum PtF_6 ansteigt, entsprechend einer
regelmäßigen Zunahme der Elektronenaffinität in der Folge
 $\text{WF}_6 < \text{ReF}_6 < \text{OsF}_6 < \text{IrF}_6 < \text{PtF}_6$ ⁴⁶⁾.

In diesem Zusammenhang muß das Verhalten der Hexafluoride
 OsF_6 , IrF_6 und PtF_6 gegenüber $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ gesehen werden:
Die Polarität der E-F-Bindung nimmt in dieser Reihe ab,
Substitutionsreaktionen werden langsamer, Oxidationsreak-
tionen nehmen überhand.

Von der Oxidationskraft vergleichbar mit IrF_6 und PtF_6
sind die Penta- und Hexafluoride des Rutheniums^{46,48,49)}
und Rhodiums^{46,50)}, so daß in diesen Fällen auf eine Un-
tersuchung des Reaktionsverhaltens mit dem Liganden OTeF_5
verzichtet wurde.

Pentafluorotellurate (VI) des Goldes

In der ersten Nebengruppe des Periodensystems finden sich wieder die Verbindungen mit $B(OTeF_5)_3$ in den "gängigen" Oxidationsstufen. So konnte die Silberverbindung¹¹⁾ der Pentafluoro-orthotellursäure auf etwas ungewöhnlichem Wege über $AgCN$ und $HOTeF_5$ in Acetonitril synthetisiert werden, wobei Raman- und IR-Studien eine ionische Struktur $Ag^+OTeF_5^-$ nahelegen¹¹⁾.

Für die Darstellung von $Au(OTeF_5)_3$ erwies sich wiederum $B(OTeF_5)_3$ als ideales Ligandenübertragungsreagenz:



Die Goldverbindung verdient vor allem aus strukturellen Gesichtspunkten Interesse. Gold-III-fluorid selbst besitzt eine außergewöhnliche Struktur⁵¹⁾. Jedes AuF_3 ist über zwei cis-Fluor-Brücken mit den Nachbar- AuF_3 -Molekülen derart verbunden, daß eine hexagonale Helix entsteht, die wiederum mit anderen über schwächere Fluorbrücken verbunden ist.

Erste Strukturuntersuchungen am $Au(OTeF_5)_3$ haben ergeben, daß keine monomeren trigonal-planaren Einheiten vorliegen, sondern jeweils 2 Moleküle über Sauerstoffbrücken zu Dimeren zusammengelagert sind, die mit weiteren $Au(OTeF_5)_3$ -Molekülen - ähnlich AuF_3 - Ketten ausbilden. Die $OTeF_5$ -Gruppen sind dabei wie an einer Schnur aufgefädelt und erscheinen abwechselnd oberhalb und unterhalb der durch die Goldatome gedachten Ebene.

Gold-tris-pentafluorotellurat (VI) $Au(OTeF_5)_3$,

ist ein hellorangeroter, hydrolyseempfindlicher Feststoff, der aus Perfluorbutan-sulfonylfluorid umkristalliert werden kann. Er schmilzt bei $128^\circ C$ zu einer roten viskosen Flüssigkeit und sublimiert im Ölpumpenvakuum bei

118°C / 10^{-2} mbar. Die Identität der Verbindung ist durch die Elementaranalyse und die üblichen spektroskopischen Methoden gesichert. Das ^{19}F -NMR-Spektrum liefert ein typisches AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen, im Massenspektrum finden sich als größte Peakgruppen $m/e = 901$ (M^+-F , 7%) und 679 (M^+-OTeF_5 , 17 %).

Pentafluorotellurate(VI) des Niob und Tantal

Die Pentafluoride des Niob und Tantal sind sich in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich; beide Metallatome besitzen als Folge der Lanthanidenkontraktion fast gleiche Größe und gleiche Elektronegativität.

Dies wirkt sich auch auf die Pentafluorotellurate des Nb und Ta aus, beide gleichen sich auffallend stark in ihren Eigenschaften.

Sie entstehen bei der Reaktion der Pentafluoride mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$:



Beide Verbindungen bilden weiße, hydrolyseempfindliche Kristalle (Schmp._{Nb} 88°-91°C, Schmp._{Ta} 77°-82°C, jeweils unter Zersetzung). Sublimation führt in beiden Fällen unter Abspaltung flüchtiger nicht näher charakterisierter TeOF-Verbindungen irreversibel zu viskosen Ölen, desgleichen Erwärmen über 60°C. Beim Stehenlassen in abgeschmolzenen Ampullen tritt Schwarzfärbung unter Tellurabscheidung ein. Beide Verbindungen sind nichtflüchtig und nur frisch hergestellt in einigen Lösungsmitteln löslich. Identifiziert sind sie durch die Elementaranalysen und die üblichen spektroskopischen Methoden.

Im Massenspektrum des $\text{Ta}(\text{OTeF}_5)_5$ finden sich neben vielen kleineren Fragmenten die Gruppen $m/e = 1367$ (M^+-F), 1145 (M^+-OTeF_5) und 923 ($\text{M}^+-\text{OTeF}_5, -\text{OTeF}_4$). Zusätzlich treten schwache Peaks oberhalb $m/e = 1367$ auf, die sich als tan-

talhaltige TeOF-Polymere erklären lassen. Bei $\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_5$ werden dagegen nur Fragmente des Typs $\text{Te}_x\text{O}_y\text{F}_z$ erhalten, was darauf hindeutet, daß die Stabilität der Niobverbindung etwas geringer zu sein scheint.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigen beide stark entartete AB_4 -Spektren, mit fast gleichen Signallagen:

	δ_A (ppm)	δ_B (ppm)
$\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_5$	48.8	45.7
$\text{Ta}(\text{OTeF}_5)_5$	48.6	45.3

Nach der Theorie der Elektronenpaarabstoßung (VSEPR-Theorie)⁵²⁾ kommen zwei Strukturen in Frage: Quadratisch-pyramidale und trigonal-bipyramidale Anordnung der OTeF_5 -Liganden um die zentralen Schwermetallatome.

So spontan sich die Koordination 5 in den Oxoderivaten $\text{O}=\text{Mo}(\text{OTeF}_5)_4$, $\text{O}_2\text{Re}(\text{OTeF}_5)_3$ und $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4$ einstellt, so wenig begünstigt ist die Bildung persubstituierter Derivate $\text{A}(\text{OTeF}_5)_5$. Es scheint auch keinen Unterschied zu machen, ob Haupt- oder Nebengruppenelement als Zentralatom fungieren. Auch $\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_5$ ⁵²⁾ wird zunächst als kristalliner Feststoff aus SbF_5 gebildet. Die langsame Zersetzung bei Raumtemperatur ist wesentlich die Rückbildung der Fluoride SbF_5 , NbF_5 und TaF_5 und gleichzeitige Bildung der Polymeren $(\text{TeOF}_4)_n$, wie die Masseneinheiten bis über $m/e = 1000$ zeigen.

Es wäre nicht ausgeschlossen, daß durch Komplexierung wie im $\text{Ta}(\text{OTeF}_5)_6^-$ die fluorabstrahierende Kraft der Zentralatome gemildert werden könnte.

Pentafluorotellurate(VI) des Titan

Versuche zur Darstellung von $\text{Zr}(\text{OTeF}_5)_4$

Eines der ersten Übergangsmetall-pentafluoro-orthotellurate war $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ ^{13,54)}. Seine Synthese erfolgte auf verschiedenen Wegen aus TiCl_4 und $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ ¹³⁾ bzw. aus TiCl_4 und HOTeF_5 ⁵⁴⁾. Auch mit der Borverbindung der Pentafluoro-orthotellursäure als Ligandenüberträger und TiF_4 läßt sich $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ mit seinen bekannten Eigenschaften darstellen. Es sollte deshalb auch gelingen, die OTeF_5 -Gruppe auf das nächsthöhere Gruppenhomologe Zirkonium zu übertragen, zumal über Reaktionen mit ZrF_4 recht wenig bekannt ist. Einzig untersucht ist die Reaktion von ZrF_4 mit wässrigem Fluorwasserstoff ⁵⁵⁾, bei der verschiedene gut charakterisierte Zirkonfluorid- und Zirkonoxifluorid-hydrate gebildet werden.

ZrF_4 wurde mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ innig vermischt und unter Rühren 14 Tage auf 50°C erhitzt. Danach wurden lediglich die Ausgasverbindungen isoliert.



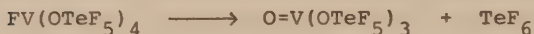
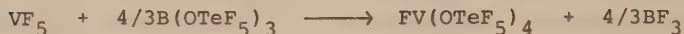
Für dieses inerte Verhalten des ZrF_4 sind kinetische Gründe verantwortlich, wenn man die Struktur betrachtet, in der jedes Zirkoniumatom von acht Fluoratomen quadratisch-antiprismatisch umgeben ist und jedes Fluoratom mit einem weiteren Zr-Atom verbunden ist, woraus u.a. auch der sehr hohe Schmelzpunkt (912°C) resultiert ⁵⁶⁾.

Pentafluorotellurate(VI) des Vanadium

Aufgrund seiner größeren Reaktivität setzt sich VF_5 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ bereitwillig schon bei tieferen Temperaturen um. So erfolgt im Temperaturbereich von -78° - -20°C Gelbfärbung der Reaktanten, ab -20°C setzt dann BF_3 -Entwicklung unter Aufschäumen und Farbvertiefung ein. Bei Raumtemperatur

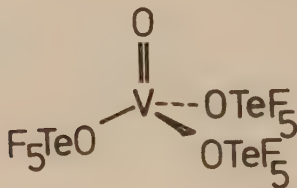
schließlich bildet sich eine himbeerfarbene Lösung; einzig entstehendes flüchtiges Nebenprodukt ist BF_3 , (Gas-IR), das gegen Ende der Umsetzung bei -78°C abgepumpt wird.

Beim Kondensieren der Vanadiumverbindung im dynamischen Vakuum zur Entfernung überschüssiger Borverbindung verschwindet die rote Farbe unter Bildung von TeF_6 (Gas-IR), das gefärbte Zwischenprodukt $\text{FV}(\text{OTeF}_5)_4$ ist nicht isolierbar:



Vanadium-oxy-tris-pentafluorotellurat(VI), $\text{O}=\text{V}(\text{OTeF}_5)_3$,

ist eine farblose, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (Schmp. 26.5°C , Sdp. $41^\circ\text{C}/16$ Torr). Die Identität und Struktur der Verbindung ist durch die Elementaranalyse und die üblichen spektroskopischen Methoden abgesichert.

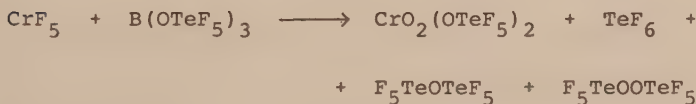


Das Ramanspektrum zeigt ein scharfes Signal bei 1053 cm^{-1} . Hierdurch wird die Existenz einer Vanadium-Sauerstoff-Doppelbindung belegt. ($\nu_{\text{V}=\text{O}}(\text{VOF}_3) = 1058\text{ cm}^{-1}$). Das ^{19}F -NMR-Spektrum liefert ein stark entartetes AB_4 -Spektrum

der OTeF_5 -Gruppen ($\delta_A = 47.3$ ppm, $\delta_B = 47.0$ ppm), im Massenspektrum erhält man das bekannte Fragmentierungsmuster: $m/e = 790$ ($M^+, 6$), 549 ($M^+ - \text{OTeF}_5, 19$) usw.

Pentafluorotellurate(VI) des Chrom

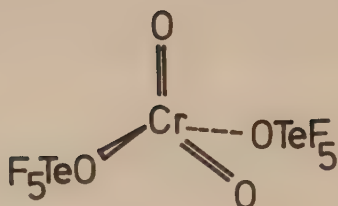
Auch CrF_5 wurde auf sein Substitutionsverhalten gegenüber $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ untersucht. Wie im Falle des VF_5 läuft auch hier die Reaktion auf die Ausbildung der stabilen Koordinationszahl 4 hinaus. Über den Reaktionsverlauf läßt sich jedoch kein klares Bild gewinnen. Zwar unterliegt CrF_5 - wie auch WF_5 - einer Disproportionierung in Cr-VI und Cr-IV, zum anderen werden zahlreiche flüchtige TeF-Verbindungen wie TeF_6 , $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ und $\text{F}_5\text{TeOOTeF}_5$ gebildet; das Pentafluorotellur-peroxid tritt immer dann auf, wenn Bindungen zum Zentralatom schwach sind, was möglicherweise auf die intermediäre Bildung von $\text{Cr}(\text{OTeF}_5)_6$ schließen läßt.



Bei Reaktionsbeginn verfärbt sich die Reaktionsmischung sofort grün, die Chromverbindung kann dann durch trap-to-trap-Destillation in geringer Ausbeute isoliert werden.

Chrom-bisoxo-bis-pentafluorotellurat(VI), $\text{O}_2\text{Cr}(\text{OTeF}_5)_2$,

ist eine orangerote, sehr hydrolyse- und lichtempfindliche Flüssigkeit. Sie schmilzt bei -11.8°C und kann unter vermindertem Druck destilliert werden (Sdp. $78^\circ\text{C}/16$ Torr). Die Verbindung ist durch die Elementaranalyse und das ^{19}F -NMR-Spektrum charakterisiert. Im Laserlicht erfolgte schnelle Zersetzung, eine Aufnahme des Ramanspektrums war daher nicht möglich.



Früher waren schon ausgehend von CrO_2Cl_2 und VOCl_3 die analogen Selenderivate $\text{CrO}_2(\text{OSeF}_5)_2$ ¹³⁾ und $\text{O}=\text{V}(\text{OSeF}_5)_3$ ¹³⁾ dargestellt worden. Beide sind ebenfalls Flüssigkeiten und zeigen ein den Tellur-Verbindungen entsprechendes Verhalten.

Pentafluorotellurate(VI) des Selen

Bei den Nebengruppenelementen stellte sich heraus, daß die Koordinationszahl 5 bevorzugt eingegangen wird. Dies sollte nun an einem Hauptgruppenelement nachvollzogen werden. Hierzu diene SeF_4 .

Versuche zur systematischen Synthese von Verbindungen des Typs $\text{F}_x\text{Se}(\text{OTeF}_5)_{6-x}$ scheiterten jedoch schon beim Versuch, $\text{Se}(\text{OTeF}_5)_4$ darzustellen. Die Umsetzung von SeF_4 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ ergibt lediglich $\text{O}=\text{Se}(\text{OTeF}_5)_2$. Eine Oxidation dieser Verbindung mit XeF_2 oder $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ schlug ebenfalls fehl.

Analoges Verhalten würde auch mit OSeF_5 als Ligand beobachtet⁵⁷⁾. Dies zeigt die Schwierigkeit, beim Selen die Oxidationsstufe 6 zu erreichen, eine Folge der Übergangsmetallkontraktion, die sich besonders beim Arsen, Selen und Brom bemerkbar macht.

Selen-oxy-bis-pentafluorotellurat(VI), $\text{O}=\text{Se}(\text{OTeF}_5)_2$,

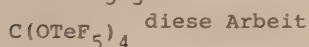
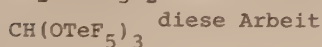
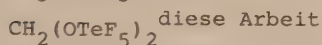
bildet lange weiße Nadeln, die sich beim Stehenlassen unter Selenabscheidung gelb färben. Elementaranalyse und die üblichen spektroskopischen Methoden sichern die Identität der Verbindung. Im Ramanspektrum findet sich die $\text{O}=\text{Se}$ -Valenzschwingung bei 1009 cm^{-1} .

Übersicht über die OTeF_5 -Verbindungen der Übergangsmetalle

Die Elemente der ersten Übergangsreihe neigen zur Bildung von Spezies mit der Koordinationszahl 4, auch dann, wenn Fluoride wie VF_5 und CrF_5 direkt substituiert werden. $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ ist eines der seltenen Beispiele für tetraedrische Sauerstoffkoordination am Titan. Allerdings wird Koordinationserweiterung bei $\text{Cs}_2\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_6$ ⁵⁴⁾ beobachtet. Das größere Zentralatom Wolfram ermöglicht relativ einfach die Bildung des schweren Moleküls $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$, jedoch muß man von WF_5 ausgehen. Anscheinend disproportioniert das inter-

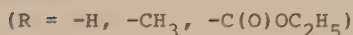
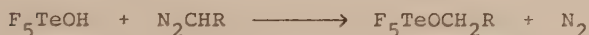
mediäre $W(OTeF_5)_5$ leicht, wie es auch für WF_5 ²⁷⁾ bekannt ist, während WF_6 nur bis zum $FW(OTeF_5)_5$ ⁵⁸⁾ substituiert werden kann. Es überrascht, daß Molybdän die Koordinationszahl 5 bevorzugt. Als Endprodukt ist ausschließlich $O=Mo(OTeF_5)_4$ nachzuweisen. Diese Eigentümlichkeit hat es mit Rhenium gemeinsam, welches als einziges stabiles Substitutionsprodukt $O_2Re(OTeF_5)_3$ ergibt, eine gelbe Flüssigkeit mit noch unbekannter Geometrie am Rhenium. $O_2Re(OTeF_5)_3$ und $O_3Re(OTeF_5)$ sind die einzigen $OTeF_5$ -Verbindungen eines siebenwertigen Zentralatoms. Als Zwischenstufen nachgewiesene Osmium-VIII-Verbindungen neigen zum Zerfall in OsO_4 , während Fluoride bzw. Oxidfluoride des sieben- und sechswertigen Osmiums alle $O=Os(OTeF_5)_4$ ergeben, ein kristallines Produkt, welches in vielen Farben auftritt (schwarz, amethyst, blau, grün). Die Strukturanalyse eines einheitlichen grünen Kristalls ergab die Zusammensetzung $O=Os(OTeF_5)_4 \cdot 3TeF_4$. Bei den Systemen $F_xOs^{VI}(OTeF_5)_y$ und $F_xOs^{VII}(OTeF_5)_y$ wurden auch rote und grüne Zwischenprodukte gefunden, konnten jedoch nicht rein isoliert werden. Wie auch sonst in der Chemie dieser Elemente reißt die Serie der höchstwertigen Verbindungen beim Iridium plötzlich ab - sowohl mit IrF_6 als auch mit IrF_5 wird wohl $O=Ir(OTeF_5)$ erhalten, eine Verbindung mit Ir-Sauerstoff-Doppelbindung -, und es sind erst wieder die relativ "normalen" Derivate von Silber(I), Quecksilber(II) und Gold(III) bekannt. $Au(OTeF_5)_3$ ist einer der seltenen Fälle, in denen Moleküle mit $OTeF_5$ -Gruppen als Liganden über Sauerstoffatome zu Dimeren verbrückt sind.

Methanderivate der Pentafluor-orthotellursäure



Die OTeF_5 -Gruppe besitzt die bemerkenswerte Fähigkeit, mit einer Vielzahl chemisch verschiedener Gruppierungen zu kombinieren.

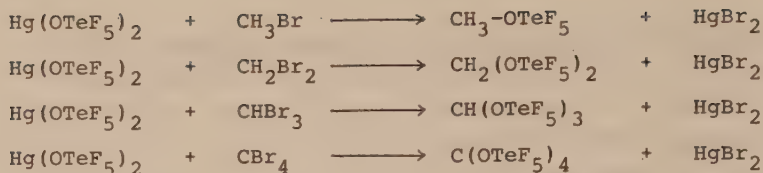
So gelang es Sladky und Kropshofer⁵⁹⁾ durch Umsetzung von Diazoverbindungen mit HOTeF_5 Verbindungen herzustellen, die formal als Ester der Pentafluor-orthotellursäure angesehen werden können:



Den Methylester erhielten auch Clouston und Peacock⁶⁰⁾ durch Umsetzung von TeF_6 mit CH_3OH :



Eine weitere sehr gute Möglichkeit zum Einstieg in die Chemie der Kohlenstoff-pentafluor-orthotellurate bietet $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2^{4,10)}$, das in guter Ausbeute aus HgF_2 und $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ hergestellt werden kann. Durch Umsetzung mit den verschiedenen Brommethanen lassen sich mit nahezu quantitativer Ausbeute die einzelnen Methanderivate synthetisieren:



CH₃-OTeF₅

Die Umsetzung von Methylbromid mit $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ liefert in quantitativer Ausbeute den Methylester der Pentafluor-orthotellursäure mit den bekannten physikalischen Eigenschaften und spektroskopischen Daten.

CH₂(OTeF₅)₂

Wie Methylbromid, so reagiert auch Methylenbromid mit dem Quecksilbersalz der Pentafluor-orthotellursäure in sehr guter Ausbeute zu $\text{CH}_2(\text{OTeF}_5)_2$. Die Reaktion wird in einem Edelstahlgefäß ausgeführt und eine Woche bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Methylenverbindung fällt allerdings nicht ganz rein an. Im Protonenspektrum treten noch zwei Peaks auf, die der Verbindung $\text{CH}_2\text{F-OTeF}_5$ zugeschrieben werden müssen. Eine Trennung beider Substanzen gelingt durch mehrmalige trap-to-trap-Destillation im Ölpumpenvakuum und anschließende Destillation über eine kleine Drehbandkolonne.

Methylen-bis-pentafluorotellurat(VI), CH₂(OTeF₅)₂

ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit (Schmp. -39.2°C , Sdp. 118°C). Sie kann bei Normaldruck unzersetzt destilliert werden und besitzt im Gegensatz zu $\text{CH}_3\text{-OTeF}_5$ einen äußerst widerlichen Geruch. Die Elementaranalyse und die üblichen spektroskopischen Methoden sichern die Identität der Verbindung.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet sich das bekannte AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen ($\delta_{\text{A}} = 47.5 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 51.63 \text{ ppm}$), im Protonenspektrum wird ein Neunlinienspektrum erwartet, das durch

Kopplung der beiden äquivalenten Protonen mit den äquatorialen Fluoratomen der beiden OTeF_5 -Gruppen zustandekommt. Zusätzlich treten ^{125}Te -Satellitenpeaks durch Kopplung mit ^{125}Te (Kernspin 1/2) auf. Im Ramanspektrum liegen die symmetrische C-H-Valenzschwingung bei 2998 cm^{-1} und die antisymmetrische C-H-Valenzschwingung bei 2933 cm^{-1} im erwarteten Bereich, ebenso als dominierende Bande des Spektrums die symmetrische TeF_4 -Valenzschwingung bei 665 cm^{-1} .

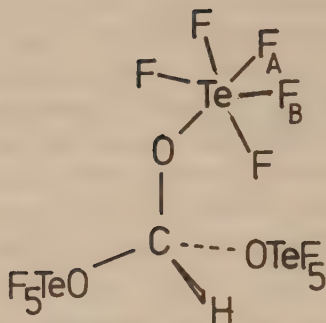
Als höchste Peakgruppe tritt im Massenspektrum das um ein Proton verminderte Fragment $m/e = 495\text{ (M}^+-\text{H)}$ auf, was durch einen Vergleich mit naheliegenden Ionen bekannter Masse (PFK-Methode) gestützt wird.

$\text{CH(OTeF}_5)_3$

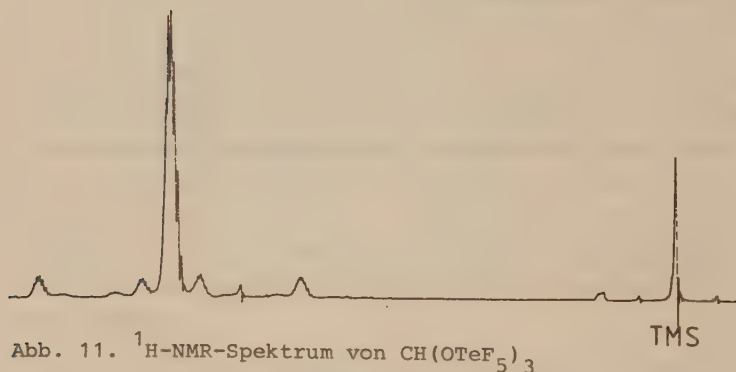
Auch Bromoform reagiert mit $\text{Hg(OTeF}_5)_2$ nahezu quantitativ zur entsprechenden Methinverbindung. Als Nebenprodukt fällt hier in geringem Umfang $\text{CHF(OTeF}_5)_2$ an, das durch sorgfältige Destillation über eine Drehbandkolonne entfernt werden kann.

Methin-tris-pentafluorotellurat(VI)

wird als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit isoliert, die den allen Tellurverbindungen anhaftenden widerlichen Geruch zeigt (Schmp. -24.7°C , Sdp. $52.5^\circ\text{C}/20\text{ Torr}$). Die Verbindung konnte durch die Elementaranalyse und die üblichen physikalischen Methoden identifiziert werden.



Im Protonenspektrum erwartet man ein Dreizehn-Linien-Spektrum, das durch Kopplung des Protons mit den äquatorialen Fluoratomen der drei OTeF_5 -Gruppen zustandekommt. Tatsächlich jedoch ist dies nur andeutungsweise zu erkennen, da die Kopplungskonstante $J_{\text{H}-19\text{F}}$ schon im Bereich des Auflösungsvermögens des NMR-Gerätes liegt. Zusätzlich treten ^{125}Te -Satellitenpeaks durch Kopplung mit ^{125}Te (Kernspin 1/2) auf.



Das Ramanspektrum zeichnet sich durch die symmetrische C-H-Valenzschwingung bei 3002 cm^{-1} und die symmetrische

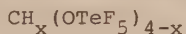
TeF_4 -Valenzschwingung bei 671 cm^{-1} aus, im Massenspektrum wird wie schon im Falle des $\text{CH}_2(\text{OTeF}_5)_2$ sofort ein Proton abgespalten und die gegenüber dem Molpeak um eine Massenzahl verminderte Fragmentierungseinheit beobachtet.

$\text{C}(\text{OTeF}_5)_4$

Die persubstituierte Kohlenstoffverbindung wird ebenfalls nach der bekannten Darstellungsweise erhalten. Elementaranalyse, sowie IR-, Raman-, ^{19}F -NMR- und Massenspektrum weisen die Identität der Verbindung aus.

Die Methanderivate der Pentafluoro-orthotellursäure sind äußerst unangenehm riechende Substanzen mit Ausnahme von $\text{CH}_3\text{-OTeF}_5$, das einen mehr etherischen Geruch besitzt. $\text{C}(\text{OTeF}_5)_4$ ist ein farbloser Feststoff, der bereits bei 32.3°C schmilzt, alle anderen Verbindungen sind bei Raumtemperatur farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die unzer setzt destilliert werden können. Mit Wasser bilden alle vier Substanzen eine zweite Phase und hydrolysieren erst nach einigen Stunden.

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen



Verbindung	Aggregatzustand	Schmp. ($^\circ\text{C}$)	Sdp. ($^\circ\text{C}$)
$\text{CH}_3\text{-OTeF}_5$	farbl. Flüss.	-78	65
$\text{CH}_2(\text{OTeF}_5)_2$	farbl. Flüss.	-39.2	118
$\text{CH}(\text{OTeF}_5)_3$	farbl. Flüss.	-24.7	146
$\text{C}(\text{OTeF}_5)_4$	farbl. Festst.	+32.3	173

Tabelle 4. ^1H -NMR-Daten der Verbindungen $\text{H}_x\text{C}(\text{OTeF}_5)_{4-x}$
(TMS als ext. Standard)

Verbindung	δ (ppm)	$J_{\text{H}-125\text{-Te}}$ (Hz)	$J_{\text{H}-19\text{-F}_B}$ (Hz)
$\text{CH}_3\text{-OTeF}_5$	4.22	145	1.6
$\text{CH}_2(\text{OTeF}_5)_2$	6.00	200	2.2
$\text{CH}(\text{OTeF}_5)_3$	7.70	138	1.9

Tabelle 5. ^{19}F -NMR-Daten der Verbindungen $\text{H}_x\text{C}(\text{OTeF}_5)_{4-x}$
 AB_4 -Systeme (56.4 MHz, CFCl_3 als ext. Standard)

Verbindung	δ_A (ppm)	δ_B (ppm)	J_{AB} (Hz)	$J_{125\text{-Te}-19\text{-F}_A}$ (Hz)	$J_{125\text{-Te}-19\text{-F}_B}$ (Hz)	$J_{123\text{-Te}-19\text{-F}_B}$ (Hz)
$\text{CH}_3\text{-OTeF}_5$	43.8	56.4	188	3578	3648	--
$\text{CH}_2(\text{OTeF}_5)_2$	47.5	51.6	178	3609	3656	3055
$\text{CH}(\text{OTeF}_5)_3$	49.2	46.1	188	3624	3675	3102
$\text{C}(\text{OTeF}_5)_4$	51.3	42.3	185	3647	3750	--

Elektronegativität der OTeF_5 - und OSeF_5 -Gruppe

Seit der Entdeckung der Pentafluor-orthotellursäure⁶¹⁾ durch Engelbrecht und Sladky sind von sehr vielen Haupt- und Nebengruppenelementen Verbindungen synthetisiert worden, die OTeF_5 - (OSeF_5 -)Gruppen enthalten⁶²⁾. Im allgemeinen stabilisieren diese Gruppen in diesen Verbindungen die gleichen Oxidationsstufen wie Fluor und in der Tat ist die ganze Chemie analog den existierenden Fluoriden entwickelt worden. Diese Tatsache wirft die Frage nach der Gruppenelektronegativität auf. Nun ist Elektronegativität ein vieldeutiger Begriff, zumal wenn er auf eine Gruppe bezogen werden soll. Eine Quantifizierung der Gruppenelektronegativität ist am ehesten durch Korrelation leicht meßbarer physikalischer Daten mit bekannten Elektronegativitäten möglich. Dazu können beispielsweise charakteristische Valenzschwingungen aus IR-Messungen und Kernresonanzdaten herangezogen werden. Für eine Korrelation sind aber einerseits oft nicht genug Daten vorhanden, andererseits sind die Effekte oft nicht eindeutigen Ursprungs.

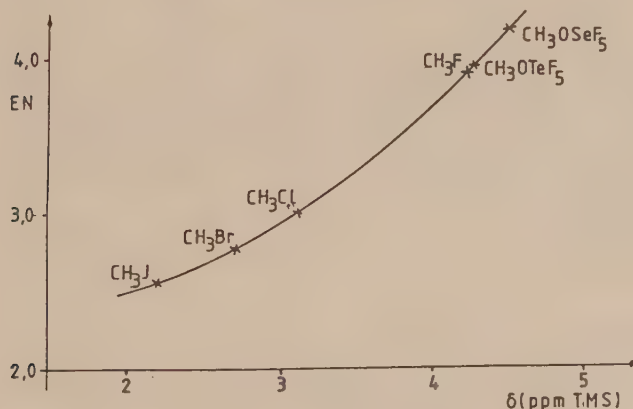


Abb. 12. Korrelation der ^1H -chemischen Verschiebungen von Methylverbindungen $\text{CH}_3\text{-X}$ mit der Elektronegativität (Allred-Rochow)⁶³⁾ der Gruppen X. Extrapolation auf die Gruppen OTeF_5 und OSeF_5 ergibt eine Elektronegativität geringfügig größer als die des Fluors.

So sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von Schweratomresonanzen mit Sicherheit nicht auf die Elektronegativität allein reduzierbar. Dieses ist am ehesten noch möglich mit der ^1H -Kernresonanz, da in aliphatischen Systemen hauptsächlich der induktive Effekt die chemische Verschiebung beeinflusst.

Tabelle 6. Chemische Verschiebungen von Methyl-, Methylen- und Methinhalogeniden im Vergleich zu den entsprechenden OSeF_5 - und OTeF_5 -Derivaten. Chemische Verschiebung in ppm TMS^{a)}, verdünnte Lösung in CCl_4

CH_3OSeF_5	4.50 ^{c)}	$\text{CH}_2(\text{OSeF}_5)_2$	6.30 ^{c)}	$\text{CH}(\text{OSeF}_5)_3$	7.80 ^{c)}
CH_3OTeF_5	4.28 ^{b)}	$\text{CH}_2(\text{OTeF}_5)_2$	6.00 ^{b)}	$\text{CH}(\text{OTeF}_5)_3$	7.70 ^{b)}
CH_3F	4.26	CH_2F_2	5.54 ^{c)}	CHF_3	6.44 ^{c)}
CH_3Cl	3.05	CH_2Cl_2	5.33	CHCl_3	7.25
CH_3Br	2.68	CH_2Br_2	4.94	CHBr_3	6.82
CH_3J	2.19	CH_2J_2	3.90	CHJ_3	4.90 ^{c)}

a) Wenn nichts anderes angegeben, Werte aus J.W. Emsley, J. Feeney u. L.H. Sutcliffe, High Resolution NMR Spectroscopy, Vol. 2, S. 667 u. 1115 ff., Pergamon Press, Oxford 1965-1966

b) diese Arbeit

c) siehe Lit. 64

In den Methylderivaten $\text{CH}_3\text{-X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{OTeF}_5, \text{OSeF}_5$) befinden sich nur die Methylprotonen von $\text{CH}_3\text{-OTeF}_5$ und $\text{CH}_3\text{-OSeF}_5$ in unmittelbarer Nähe zu denen des $\text{CH}_3\text{-F}$. Ließe man Meßfehler unberücksichtigt, so würde die OSeF_5 -Gruppe als elektronegativste herauskommen, während die OTeF_5 -Gruppe und F praktisch gleich liegen. Eine solche einfache Korrelation gelingt nicht mehr mit den Methylen-

und Methinhalogeniden. Wohl haben $\text{CH}_2(\text{OSeF}_5)_2$ und $\text{CH}(\text{OSeF}_5)_3$ bzw. $\text{CH}_2(\text{OTeF}_5)_2$ und $\text{CH}(\text{OTeF}_5)_3$ wiederum bei weitem die stärkste Tieffeldverschiebung (siehe Tab. 6), jedoch sind die Halogenderivate nicht linear mit den Elektronegativitäten korrelierbar⁶⁴⁾.

Es ist durchaus möglich, daß die Akkumulation von fünf Fluoratomen am Chalcogenatom dort einen extremen Elektronenmangel bewirkt, der sich bis zum Sauerstoffatom und darüber hinaus bemerkbar macht^{65,66)}. Die Elektronegativität dieses Sauerstoffatoms überträfe dann die Elektronegativität des Fluors nur deshalb, weil Fluor trotz seines Elektronenzuges imstande ist, Elektronendichte über π -Bindungen zurückzugeben. Dieses scheint beim Sauerstoff in den OTeF_5 -Verbindungen viel weniger der Fall zu sein. So fällt auch auf, daß die Lewis-Acidität von $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ größer ist als von BF_3 oder $\text{B}(\text{OR})_3$, jedoch ebenso groß wie die von BCl_3 ⁶⁷⁾.

Daneben sind noch andere Möglichkeiten zur Bestimmung der Elektronegativität dieser Gruppen dargelegt worden. So war bereits aus dem Substitutionsverhalten der OTeF_5 - und OSeF_5 -Gruppen am JF_5 ^{68,69)} gefolgert worden, daß diese Gruppen eine höhere Elektronegativität als Fluor besitzen, jedenfalls im Sinne der VSEPR-Theorie⁵²⁾. Die Gruppen besetzen in der quadratisch-pyramidalen Umgebung des JF_5 bevorzugt die äquatorialen Positionen. Desgleichen wurden an OTeF_5 -Verbindungen des Tellur, Xenon und Jod durch ^{125}Te - und ^{129}Xe -NMR-Daten sowie durch ^{127}J - und ^{129}Xe -Mößbauer-Spektroskopie die Elektronegativität eingeschätzt⁷⁰⁾. In allen diesen Fällen wird eine sehr hohe Elektronegativität gefunden, die jedoch die des Fluors nicht ganz erreicht.

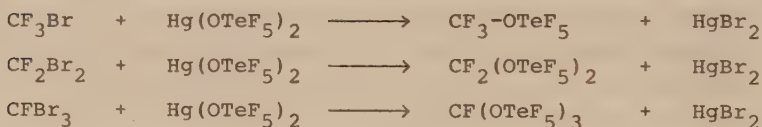
Fluormethan-Derivate der Pentafluoro-orthotellursäure

$\text{CF}_3\text{-OTeF}_5$ diese Arbeit)

$\text{CF}_2(\text{OTeF}_5)_2$ diese Arbeit)

$\text{CF}(\text{OTeF}_5)_3$ diese Arbeit)

Die Fluormethan-Derivate der HOTeF_5 lassen sich ebenfalls aus $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ und den entsprechenden Fluor-Brom-Methan-Verbindungen darstellen:



Die getrockneten und frisch destillierten Fluorbrommethane werden jeweils mit einem 10 %igen Überschuß an $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ in einem 100 ml-Gefäß aus Edelstahl 4 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Reinigung der Verbindungen erfolgt durch trap-to-trap-Destillation bzw. durch Destillation über eine Drehbandkolonne (siehe experim. Teil)

$\text{CF}_3\text{-OTeF}_5$ ist bei Raumtemperatur ein farbloses Gas, die beiden anderen Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten (siehe Tab. 7). Ihr Hydrolyseverhalten ist ausgeprägter als das der entsprechenden Methan-Derivate. Auch ihnen haftet der allen Tellurverbindungen typische widerliche Geruch an. Die Verbindungen sind durch die Elementaranalyse und die üblichen spektroskopischen Methoden charakterisiert.

Während sich bei den Methan-Derivaten mit zunehmender Anzahl von OTeF_5 -Gruppen im Molekül der A-Teil nach höheren δ -Werten und der B_4 -Teil nach niedrigeren δ -Werten hin verschiebt, A- und B_4 -Teil also die Seiten vertauschen, verändern sich bei den Fluormethan-Verbindungen die Resonanzen der an Kohlenstoff gebundenen Fluoratome sehr stark, hingegen bleibt die Lage des A- und B_4 -Teils in allen drei Verbindungen nahezu konstant (siehe Tab. 8).

Tabelle 7. Physikalische Daten der Verbindungen $F_x C(OTeF_5)_{4-x}$

Verbindung	Aggregatzustand	Schmp. ($^{\circ}C$)	Sdp. ($^{\circ}C$)
CF_3-OTeF_5	farbl. Gas	-120	1.3
$CF_2(OTeF_5)_2$	farbl. Flüss.	- 85	89.2
$CF(OTeF_5)_3$	farbl. Flüss.	- 6.6	128

Tabelle 8. ^{19}F -NMR-Daten der Verbindungen $F_x C(OTeF_5)_{4-x}$
 AB_4 -Systeme (56.4 MHz, $CFCl_3$ als ext. Standard)

Verbindung	δ_A (ppm)	δ_B (ppm)	δ_X (ppm)	J_{AB} (Hz)	J_{BX} (Hz)	$J_{125Te-^{19}F_A}$ (Hz)	$J_{125Te-^{19}F_B}$ (Hz)
CF_3-OTeF_5	52.87	46.20	42.91	191	9.9	3608	3689
$CF_2(OTeF_5)_2$	52.72	45.13	40.83	191	9.4	3624	3694
$CF(OTeF_5)_3$	52.67	45.00	30.16	192	7.5	3633	3750

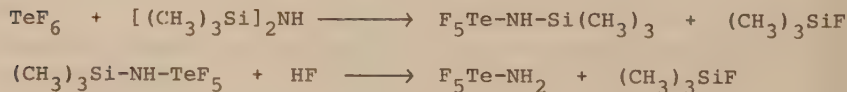
Die Chemie der F₅TeN-Verbindungen

SF₅-Verbindungen, in denen der Schwefel an C, O und N gebunden ist, sind zahlreich bekannt und zum Teil sehr gut untersucht. Besonders die Chemie der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen stellt ein riesiges Experimentierfeld^{71,72)} dar. Dies liegt zum großen Teil an der Tatsache, daß mit den Molekülen Thiazylfluorid (NSF)⁷³⁾ und Thiazyltrifluorid (NSF₃)⁶⁴⁾ zwei Schlüsselsubstanzen zur Verfügung stehen, aus denen sich durch Additionsreaktionen an der formalen Dreifachbindung sowie durch Substitutions- und Umlagerungsreaktionen nahezu alle bekannten Verbindungen ableiten lassen. Ganz im Gegensatz dazu ist sehr wenig über Selen-Stickstoff-Systeme bekannt und auch das entsprechende Gebiet der Tellurchemie ist noch wenig erforscht, was in erster Linie auf das Fehlen geeigneter Ausgangsverbindungen zurückzuführen ist.

Erste Verbindungen, in denen die F₅Te-Gruppe an Stickstoff gebunden ist, wurden von Fraser, Peacock und Watkins^{75,76)} dargestellt durch Reaktion von TeF₆ mit (CH₃)₃Si-NR₂ (R= CH₃-, C₂H₅-):



Wenig später gelang es Seppelt, N-Trimethylsilylaminotellurpentafluorid⁷⁷⁾ und Aminotellur-pentafluorid⁷⁷⁾ zu synthetisieren:



Ausgangsstoffe für die ersten F₅Te-N-Verbindungen waren hier jeweils TeF₆, das im Gegensatz zu SF₆ tatsächlich basisch substituierbar ist, weil es seine Koordinationszahl über sechs hinaus vergrößern kann und Silylamine, die in diesen Fällen

einer Spaltung der Silicium-Stickstoff-Bindung unterliegen, was begünstigt wird durch die Bildung des sehr stabilen $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$.

Auch in vielen anderen Fällen war die Trennung der Silicium-Stickstoff-Bindung eine vielseitig anwendbare Methode zur Darstellung verschieden substituierter Amine⁷⁸⁻⁸⁰.

Beides sind überraschend stabile Verbindungen⁷⁷). Ein Vergleich mit H_2NSF_5 ⁸¹) zeigt, daß H_2NTeF_5 gegen HF-Eliminierung stabil ist, weniger basischen Charakter hat und die F_5Te -Gruppe wahrscheinlich mehr elektronenziehenden Charakter besitzt als die SF_5 -Gruppe.

Mit diesen beiden Substanzen stehen nun Verbindungen zur Verfügung, aus denen sich eine ganze Reihe von $-\text{N}-\text{TeF}_5$ -Molekülen aufbauen lassen.

Methoden zur Darstellung von N-Pentafluortelluramino-Verbindungen

Zur Darstellung neuer $\text{F}_5\text{Te-N}$ -Verbindungen können verschiedene Wege eingeschlagen werden.

Im allgemeinen reagieren Fluoride bevorzugt mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-TeF}_5$ ^{77,82}). Der Vorteil besteht in der leichten Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$, das bequem aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann. Allerdings wird bei diesen Reaktionen prinzipiell die Hälfte des $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-TeF}_5$ als HF-Fänger unter Bildung von H_2NTeF_5 verbraucht:



In einigen Fällen gestaltet sich die Trennung des neuen Produktes und H_2NTeF_5 sehr schwierig.

Dieses Problem kann teilweise umgangen werden, wenn Chloride mit H_2NTeF_5 umgesetzt werden⁸²), da als einziges Nebenprodukt

flüchtiger Chlorwasserstoff entsteht, der schon während der Reaktion entweicht:

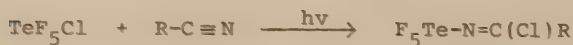


Eine dritte allgemeine Synthesemöglichkeit startet mit $\text{Cl}_2\text{N}\text{TeF}_5$ ⁸²⁾, das sehr reaktiv ist:

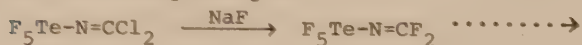


Die Umsetzung mit Halogenen wird dadurch ermöglicht, daß die Chloratome in $\text{Cl}_2\text{N}\text{TeF}_5$ partial positiv geladen sind.

Monosubstituierte Derivate des TeF_6 mit einer Te-N-Bindung werden auch durch Radikalreaktionen von TeF_5Cl erhalten⁸³⁾. So entstehen mit Cyaniden Azomethin-Derivate, die mit Fluoriden unter Bildung weiterer $\text{F}_5\text{Te}-\text{N}$ -Verbindungen umgesetzt werden können:

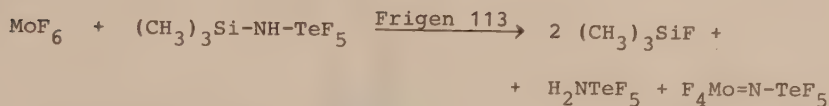


(R = Cl-, CF_3^- , CH_3^-)



N-Pentafluortellurimid-Verbindungen des Molybdän

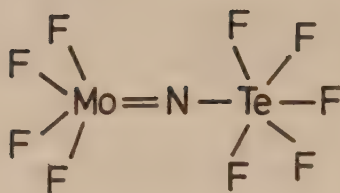
Die Darstellung der Fluoridverbindung des Molybdän gelingt in sehr guten Ausbeuten durch Umsetzung von MoF_6 mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-TeF}_5$:



Die Reaktion wird in einem Edelstahlautoklaven durchgeführt. Die größten Ausbeuten und das am besten kristalline Produkt werden erhalten, wenn das Verhältnis der Ausgangsverbindungen $\text{MoF}_6/(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-TeF}_5 = 1:1,9$ beträgt, wenn also dem Umstand Rechnung getragen wird, daß alles Silylamin verbraucht wird. Zum anderen ist es außerordentlich wichtig, vor der Sublimation des Rohproduktes möglichst das gesamte mitentstandene H_2NTeF_5 zu entfernen, was durch zweitägiges Abpumpen bei 40°C im Ölpumpenvakuum gelingt. Ansonsten sublimiert ab 100°C ein weißlich-gelber Feststoff, der sich zu einer gummiartigen Masse verdichtet und in keinem Lösungsmittel mehr löslich ist. Verantwortlich hierfür sind noch vorhandenes $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-TeF}_5$ bzw. H_2NTeF_5 , die unter diesen Verhältnissen selbst polymerisieren bzw. die Polymerisation der Mo-Verbindung auslösen.

Molybdän-N-Pentafluortellurimid-tetrafluorid, $\text{F}_4\text{Mo=N-TeF}_5$,

ist ein weißer, kristalliner Feststoff, der extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist (Schmp. 137°C , Subl. $125^\circ\text{C}/7 \cdot 10^{-3}$ mbar). Er löst sich gut in koordinierenden Lösungsmitteln wie Acetonitril und POCl_3 , wird jedoch allmählich in ihnen unter Gelbfärbung und TeF_4 -Abscheidung selbst bei Temperaturen um 0°C zersetzt. Die Elementaranalyse und die üblichen spektroskopischen Methoden sichern die vorgeschlagene Verbindung.



Auffälligstes Merkmal des IR-Spektrums ist eine sehr starke und scharfe Bande bei 1138 cm^{-1} , die einer Mo=N-Doppelbindung zugeordnet werden kann, im Ramanspektrum wird ebenfalls bei 1138 cm^{-1} Absorption beobachtet, daneben tritt bei 668 cm^{-1} die symmetrische TeF_4 -Valenzschwingung auf.

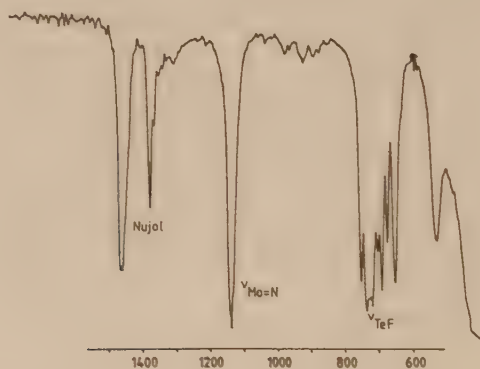


Abb. 13. IR-Spektrum von $\text{F}_4\text{Mo}=\text{N}-\text{TeF}_5$;
(Nujolverreibung, KCl-Fenster)

Das ^{19}F -NMR-Spektrum liefert ein sehr stark entartetes AB_4 -Spektrum der NTeF_5 -Gruppe, A- und B_4 -Teil fallen zusammen ($\delta_{\text{A}} = \delta_{\text{B}} = 51.13 \text{ ppm}$), das Resonanzsignal für die Fluor-Atome am Molybdän erscheint bei $\delta = -179.33 \text{ ppm}$.

Das Massenspektrum wird ausgewiesen durch die Peakgruppen

M^+ , $m/e = 413$ und M^+-F , $m/e = 394$. Im unteren Massenbereich finden sich die einzelnen Fragmente TeF_5^+ - Te^+ und MoF_4^+ - Mo^+ .

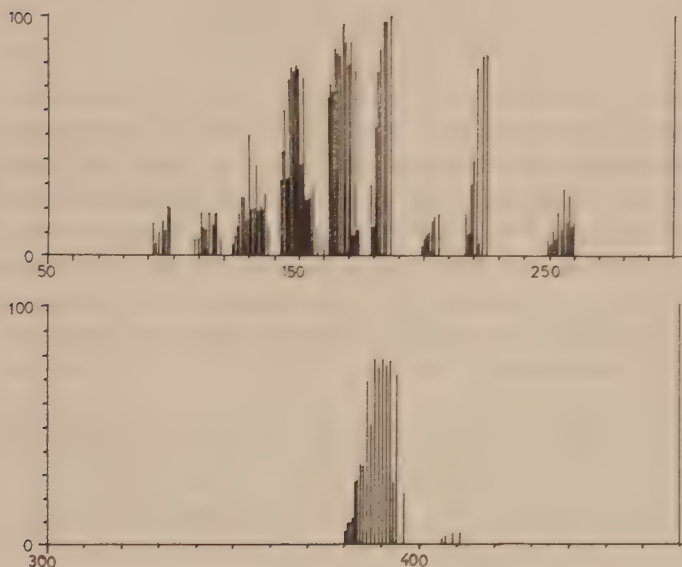


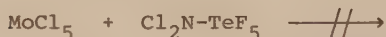
Abb. 14. Massenspektrum von $F_4Mo=N-TeF_5$

Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, ein Lösungsmittel zu finden, das es gestattet, die Verbindung unzersetzt zu kristallisieren. Deshalb konnte eine Röntgenstrukturanalyse noch nicht in Angriff genommen werden.

Es lassen sich daher über die Struktur dieser Verbindung keine definitiven Aussagen machen. Sehr wahrscheinlich wird hier die Absättigung der Koordinationssphäre am Molybdän durch Mo-F-Brückenbindungen bewerkstelligt.

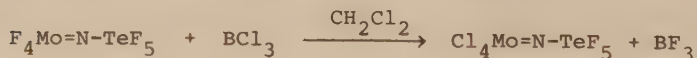
Molybdän-N-Pentafluortellurimid-tetrachlorid

Der Versuch, die entsprechende Chlorverbindung, $\text{Cl}_4\text{Mo}=\text{N}-\text{TeF}_5$, durch Reaktion von MoCl_5 mit $\text{Cl}_2\text{N-TeF}_5$ darzustellen, mißlang:



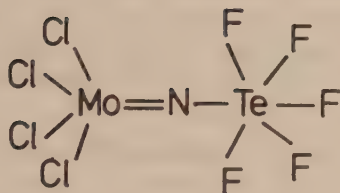
Während der Reaktion, die in trockenem und sauerstofffreiem Methylenchlorid durchgeführt wird, setzt zwar lebhaftes Chlorentwicklung ein und auch die schwarze Farbe des MoCl_5 verschwindet, nach Abziehen der flüchtigen Anteile und des Lösungsmittels bleibt aber ein brauner Feststoff zurück, der sich nicht im Hochvakuum sublimieren läßt und der bei der Kernresonanz im Te-F-Bereich keine Resonanzen zeigt. Dies deutet darauf hin, daß bei der Reaktion Mo(V) zu Mo(IV) reduziert worden ist.

Eine Überführung der Fluor- in die Chlorverbindung gelingt jedoch leicht und in guter Ausbeute mit BCl_3 in sorgfältigst getrocknetem Methylenchlorid. Einziges Nebenprodukt ist das leicht zu entfernende BF_3 . Voraussetzung für das Gelingen dieser Reaktion sind analysenreine Ausgangsverbindungen:



$\text{Cl}_4\text{Mo}=\text{N-TeF}_5$

bildet rotbraune Kristalle, die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind (Schmp. 186°C , Zersetzung; Subl. $131^\circ\text{C}/7 \cdot 10^{-3}$ mbar). Auch diese Verbindung löst sich sehr gut in koordinierenden Lösungsmitteln, der wiederum allmähliche Zersetzung folgt. Die Koordination dürfte in trans-Stellung zur $=\text{N-TeF}_5$ -Gruppe⁸⁴⁾ erfolgen. Geringe Löslichkeit ist auch in Methylenchlorid und SO_2 beobachtet worden. Elementaranalyse und die üblichen spektroskopischen Methoden sichern die Identität der Verbindung.



Erwähnenswert ist die Lage der Mo=N-Doppelbindung im IR-Spektrum bei 1110 cm^{-1} . Daß im Massenspektrum der Molpeak nicht beobachtet wird, überrascht nicht; wie auch in den einfachen Halogeniden findet der Austritt des ersten Ligan- den sehr leicht statt. So wird als höchster Peak nur $\text{M}^+ - \text{Cl}$, $m/e = 442$ gefunden.

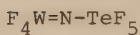
Strukturell aufgeklärt ist die analoge Verbindung $\text{Cl}_4\text{W}=\text{N}-\text{TeF}_5$ ⁸²⁾. Hier liegt eine fast lineare Anordnung der Te-N=W-Gruppierung (171°) vor und volleklptische Konfigu- ration der tetragonalen Gruppen $\text{Cl}_4\text{W}-$ und $-\text{TeF}_5$. Die Koor- dinationssphäre am Tellur ist wie auch in den OTeF_5 -Verbin- dungen abgesättigt, während das W-Atom die Tendenz zeigt, die Koordinationszahl sechs zu erreichen, was über eine doppelte Cl-Brücke zwischen zwei Molekülen erreicht wird.

Diese Verhältnisse dürften mit den entsprechenden Varia- tionen der Bindungswinkel und Bindungslängen auch auf $\text{Cl}_4\text{Mo}=\text{N}-\text{TeF}_5$ zutreffen.

N-Pentafluortellurimid-Verbindungen des Wolfram

Im Vergleich zu MoF_6 reagiert WF_6 mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{TeF}_5$ ⁷⁷⁾ weit weniger gut und mit viel schlechteren Ausbeuten, was in der geringeren Reaktivität des WF_6 ²⁴⁾ begründet liegt. Es empfiehlt sich daher, die Reaktionszeit auf mindestens 9 Tage auszudehnen und mehrere Male das entstandene $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ abzupumpen, um die Reaktion zu vervollständigen. Erhöhung der Reaktionstemperatur führt lediglich zur Bildung einer knetähnlichen Masse, die zum größten Teil aus polymerisier- tem Amin besteht.

Nach dem Abdestillieren des $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und des Lösungsmittels verbleibt ein hellbeiges Rohprodukt, dem das gesamte H_2NTeF_5 anhaftet, das sich auch durch mehrtägiges Abpumpen im Hochvakuum nicht entfernen läßt. Elementaranalyse, Massen- und ^{19}F -NMR-Spektrum weisen als Primärprodukt die Verbindung $\text{F}_4\text{W}=\text{N}-\text{TeF}_5 \cdot \text{H}_2\text{NTeF}_5$ aus. In diesem Fall wird also die sechste Koordinationsstelle am Wolfram durch das bei der Reaktion mitentstehende H_2NTeF_5 besetzt. Die Abtrennung des H_2NTeF_5 gelingt durch fraktionierte Kristallisation aus Sulfurylfluoridchlorid (SO_2FCl) in einer abgeschmolzenen Ampulle. Das Amin ist in diesem Lösungsmittel sehr gut löslich.



bildet rein weiße Kristalle, die nur unter trockenen Bedingungen gehandhabt werden können (Schmp. 114.3°C , Subl. $98^\circ\text{C}/7 \cdot 10^{-2}$ mbar). Die Existenz der Verbindung ist gesichert durch die Elementaranalyse, das IR-Spektrum (Lage der $\text{W}=\text{N}$ -Doppelbindung: 1190 cm^{-1}), Massenspektrum (M^+ , $m/e=499$, 25 %; M^+-F , $m/e=480$, 100 %) und das ^{19}F -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{A}}=\delta_{\text{B}}=47.5\text{ ppm}$, $\delta_{\text{W}-\text{F}}=-168\text{ ppm}$).

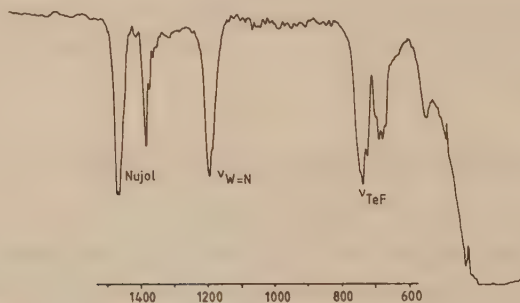
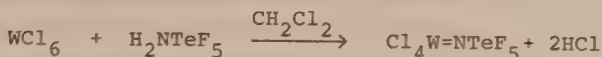


Abb. 15. IR-Spektrum von $\text{F}_4\text{W}=\text{N}-\text{TeF}_5$
(Nujolverreibung, KCl-Fenster)

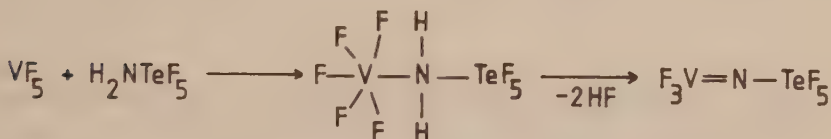
Die schon erwähnte Verbindung $\text{Cl}_4\text{W}=\text{N}-\text{TeF}_5$ ⁸²⁾ läßt sich interessanterweise aus WCl_6 und $\text{H}_2\text{N-TeF}_5$ darstellen:



N-Pentafluortellurimid-Verbindungen des Vanadium

Vanadiumpentafluorid wird von $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-TeF}_5$ zu einem braunen Feststoff reduziert, der laut ^{19}F -Kernresonanz keine Fluoratome mehr enthält.

Mit $\text{H}_2\text{N-TeF}_5$ jedoch bildet sich im ersten Schritt ein Additionsprodukt, das sich durch zweimalige HF -Abspaltung zum Vanadium-N-Pentafluortellurimid-fluorid stabilisiert:



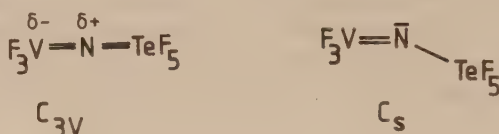
(Auch mit AsF_5 bildet $\text{H}_2\text{N-TeF}_5$ ein Additionsprodukt⁷⁷⁾, das jedoch gegen HF -Eliminierung stabil ist.)

$\text{F}_3\text{V}=\text{N-TeF}_5$

fällt als helloranges, feinkristallines Pulver an, das im Ölpumpenvakuum bei $70^\circ\text{C}/8 \cdot 10^{-2}$ mbar sublimiert werden kann. Der hohe Schmelzpunkt (159°C) deutet darauf hin, daß die Moleküle nicht monomer vorliegen, sondern zeigt die Tendenz des Vanadium-Atoms, über Fluorbrücken die Koordinationszahl 5 zu erreichen.

Auffälligstes Merkmal des IR-Spektrums ist eine mittelstarke Bande bei 1080 cm^{-1} . Bei der vorliegenden Verbindung kann es sich dabei nur um eine Vanadium-Stickstoff-Valenzschwingung handeln, der ein ausgeprägter Doppelbindungscharakter

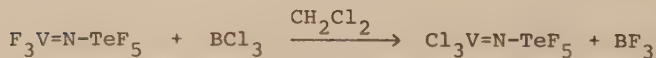
zukommt. Zum Vergleich sei an die Lage der V-N-Einfachbindung der $\text{Cl}_4\text{V-N}_3$ -Verbindung⁸⁵⁾ erinnert, die bei 556 cm^{-1} liegt. Die mit der V=N-Doppelbindung vergleichbare V=O-Valenzschwingung des VOF_3 ⁸⁶⁾ liegt bei 1053 cm^{-1} , während Bürger, Smrekar und Wannagat⁸⁷⁾ in einer Silylamido-Verbindung des Vanadiums die V=N-Valenzschwingung bei 1117 cm^{-1} beobachten. Für die Molekel $\text{F}_3\text{V=N-TeF}_5$ kommen die Symmetrieklassen C_{3v} mit gestreckter V-N-Te-Gruppierung und C_s mit gewinkelter V-N-Te-Gruppierung in Betracht:



Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt neben einem gut aufgelösten AB_4 -Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 34,17\text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 41,10\text{ ppm}$) bei $\delta = 50,33\text{ ppm}$ ein starkes Signal, das den Fluoratomen am Vanadium zukommt.

Vanadium-N-Pentafluortellurimid-trichlorid, $\text{Cl}_3\text{V=N-TeF}_5$,

läßt sich wiederum aus der Fluorverbindung durch Umsetzung mit BCl_3 erhalten:



Es ist eine rotbraune Flüssigkeit (Schmp. -68°C , Sdp. $84,3^\circ\text{C}$ unter Cl_2 -Abspaltung). Schwingungsspektrum ($\nu_{\text{V=N}} = 1109\text{ cm}^{-1}$), Massenspektrum (M^+-F , $m/e = 376$, 1.4%; M^+-Cl , 360, 2.5%; $\text{M}^+-\text{F,Cl}$, 341, 12%), ^{19}F -NMR-Spektrum (AB_4 -Spektrum: $\delta_{\text{A}} = 37,17\text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 40,90\text{ ppm}$) und die Elementaranalyse bestätigen die Struktur.

Durch die Schwingungsspektroskopie gelingt es rasch und zuverlässig, die Lagen der Übergangsmetall-Stickstoff-Doppelbindungen festzustellen, da sich die Valenzschwingungen von Metall-N-Bindungen mit Mehrfachbindungsanteilen als sehr intensive Absorptionen in charakteristischen Frequenzbereichen zu erkennen geben.

Die Verbindungen des Typs $M=N-TeF_5$ geben Veranlassung zu einer meist sehr starken $M=N$ -Valenzschwingung im Bereich von $1100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 9. Charakteristische Frequenzen der Metall-Stickstoff-Doppelbindungen (cm^{-1})

Verbindung	IR	Raman
$F_3V=N-TeF_5$	1080	1072
$Cl_3V=N-TeF_5$	1109	1100
$F_4Mo=N-TeF_5$	1138	1138
$Cl_4Mo=N-TeF_5$	1110	-
$F_4W=N-TeF_5$	1190	1192
$Cl_4W=N-TeF_5$	-	1147

Während MoF_6 und WF_6 mit $(CH_3)_3Si-NH-TeF_5$ zu definierten Verbindungen umgesetzt werden können, gelingt dies mit den anderen Fluoriden nicht mehr. Dies gilt vor allem für die Fluoride der 3. Übergangsmetallreihe ReF_7 , ReF_6 , OsF_6 und IrF_6 , die aufgrund ihres zunehmenden Oxidationspotentials⁴⁶⁾ vom Silylamin in teilweise explosionsartigen Reaktionen zum Metall reduziert werden. Mit NbF_5 , TaF_5 und TiF_4 wird zwar Reaktion beobachtet, aber reine Verbindungen können nicht isoliert werden. Eine Mittelstellung scheint VF_5 einzuneh-

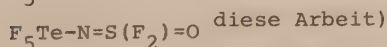
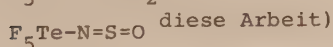
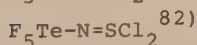
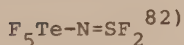
men. Mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-TeF}_5$ erfolgte nur teilweise Reduktion zu einem braunen Feststoff, der allerdings kein Fluor mehr enthält.

Auch gegenüber $\text{H}_2\text{N-TeF}_5$ ist abgestuftes Reaktionsverhalten der Metallfluoride festzustellen. Reagieren MoF_6 und WF_6 in nicht nennenswertem Umfang mit $\text{H}_2\text{N-TeF}_5$, tritt bei ReF_7 teilweise Reduktion zum ReF_5 ein, während OsF_6 und IrF_6 wiederum zum Metall reduziert werden. Einzig VF_5 reagiert in kontrollierter Reaktion mit $\text{H}_2\text{N-TeF}_5$.

Völlig fehl schlugen die Versuche, aus verschiedenen Metallchloriden und $\text{Cl}_2\text{N-TeF}_5$ ⁸²⁾ Imidchloride zu synthetisieren. Daran änderten auch zahlreiche Variationen der Reaktionsdauer, Reaktionstemperatur und der Lösungsmittel nichts. MoCl_5 und VCl_4 wurden zu Mo(IV) und V(III) reduziert, ReCl_5 reagierte selbst bei höheren Temperaturen nicht, allein UCl_6 reagierte mit $\text{Cl}_2\text{N-TeF}_5$, allerdings unter Reduktion zu UF_4 .

F₅TeN-Derivate der Hauptgruppenelemente sind in jüngster Zeit vor allem von Kohlenstoff, Phosphor, Selen und Schwefel isoliert worden⁸²⁾.

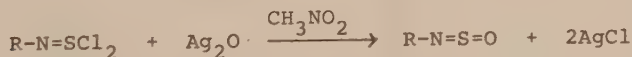
N-Pentafluortellur-schwefelverbindungen



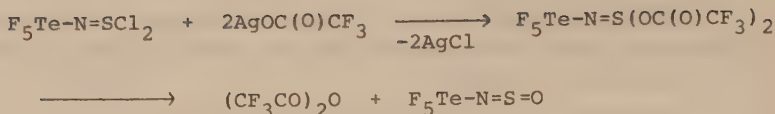
Sulfinylimine sind darstellbar aus den entsprechenden Aminen und Thionylchlorid⁸⁸⁾:



Als weitere Synthesemöglichkeit ist in der Literatur z.B. die Umsetzung von Schwefeldichloridimiden mit Ag₂O beschrieben⁸⁹⁾. Diese Methode ist besonders dann anzuwenden, wenn die nach der obigen Gleichung erforderlichen Amine nicht stabil sind (z.B. bei R= Perfluoralkylrest):



Nach beiden Methoden kann Pentafluortellur-sulfinylimin nicht dargestellt werden. Zwar dient wie auch bei den entsprechenden Perfluoralkylverbindungen⁹⁰⁾ das Schwefeldichloridimid als Ausgangssubstanz, sauerstoffübertragendes Reagenz muß jedoch das Silbersalz der Trifluoressigsäure⁹¹⁾ sein. Hierbei bildet sich intermediär ein Diacetat, aus dem anschließend durch Abspaltung von Trifluoressigsäureanhydrid das Sulfinylimin gebildet wird:

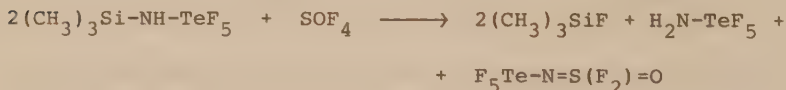


Die Trennung von Anhydrid und NSO-Verbindung gelingt durch sorgfältige trap-to-trap-Destillation.

F₅Te-N=S=O

ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von muffigem Geruch. Beim Stehen an Licht und beim Erwärmen färbt sie sich unter Schwefelabscheidung allmählich gelb. Die Verbindung ist durch die Elementaranalyse und die üblichen spektroskopischen Methoden eindeutig identifiziert. Die drei sehr starken Banden im IR-Spektrum können einwandfrei zugeordnet werden ($\nu_{\text{asym(NSO)}} = 1291 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{sym(NSO)}} = 1138 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Te-F}} = 740 \text{ cm}^{-1}$), das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt das reine AB₄-Aufspaltungsmuster ($\delta_{\text{A}} = 41,27 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 33,40 \text{ ppm}$, $J_{\text{AB}} = 172 \text{ Hz}$).

Um zu einer Verbindung mit sechswertigem Schwefel zu gelangen, kann SOF₄⁹²⁾ mit (CH₃)₃Si-NH-TeF₅ umgesetzt werden:



Die Reaktion verläuft bei leicht erhöhter Reaktionstemperatur und einer Reaktionszeit von 2 Tagen nahezu quantitativ.

N-Pentafluortellur-schwefeloxiddifluoridimid, F₅TeN=S(F₂)=O, wird ebenfalls als wasserklare, Flüssigkeit isoliert. An der Luft tritt erst nach einer Zeit Hydrolyse ein. Das IR-Spektrum ist gekennzeichnet durch 4 sehr starke und scharfe Banden:

1450 cm^{-1} [$\nu_{\text{asym}}(\text{NSO})$]

1255 cm^{-1} [$\nu_{\text{sym}}(\text{NSO})$]

876 cm^{-1} (ν_{SF})

740 cm^{-2} (ν_{TeF})

Das ^{18}F -NMR-Spektrum liefert im TeF-Bereich ein AB_4 -Spektrum; sehr schön zu erkennen ist die Kopplung der äquatorialen Fluorotome der TeF_5 -Gruppe mit den Fluorotomen am Schwefel. Im S-F-Bereich wird ein Quintett erhalten (Kopplung mit den äquatorialen Fluorotomen der TeF_5 -Gruppe), zusätzlich wird noch eine schwache Aufspaltung der einzelnen Quintettlinien in Dubletts beobachtet (Kopplung mit dem axialen Fluoratom der OTeF_5 -Gruppe).

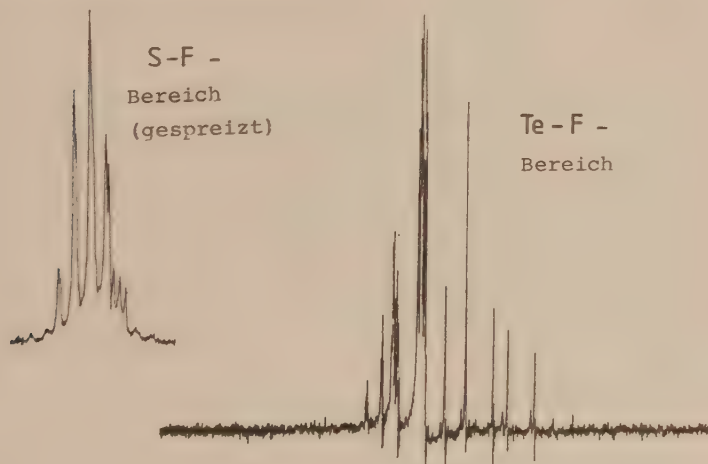


Abb. 16: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{F}_5\text{Te-N}=\text{S}(\text{F}_2)=\text{O}$

Massenspektrum (M^+ , $m/e = 325$, 60%; M^+-F , 306, 57%) und die Elementaranalyse komplettieren den Identitätsnachweis der Verbindung.

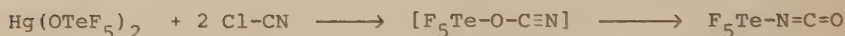
Versuch zur Darstellung von $F_5Te-O-C\equiv N$

Das Pentafluorotellur-isocyanat, $F_5Te-N=C=O$ ⁸²⁾, ist schon längere Zeit bekannt und wurde überraschenderweise bei dem Versuch erhalten, $Xe(CN)_2$ aus $Xe(OTeF_5)_2$ und HCN darzustellen⁹³⁾.

Daß es sich tatsächlich um das Isocyanat handelte, ließ sich mit der Reaktion von $(CH_3)_3Si-NH-TeF_5$ mit COF_2 ⁹⁴⁾ nachweisen, die ein identisches Produkt liefert:



Die Hoffnung, das entsprechende Cyanat, $F_5Te-O-C\equiv N$, zu isolieren, bestand in der Umsetzung von $Hg(OTeF_5)_2$ mit $Cl-CN$ ⁹⁵⁾:



Tatsächlich liefert aber auch diese Reaktion ausschließlich $F_5Te-N=C=O$, wie IR-Studien und NMR-Messungen ergaben. Dies legt nahe, daß das Cyanat lediglich intermediär gebildet wird, letztlich aber eine Isomerisierung zum Isocyanat eintritt. Die isolierte Verbindung zeigt auch typische Isocyanatreaktionen⁹⁶⁾. Es werden protische Substanzen unter Bildung von Urethanen und Carbonylverbindungen unter Bildung von Azomethinen addiert. Auch in der entsprechenden Selenchemie wird kein Cyanat, sondern das Isocyanat⁹⁶⁾ erhalten, wie Elektronenbeugungsstudien⁹⁷⁾ beweisen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^{19}F - und ^1H -Spektren wurden mit einem C-60 HL der Firma Jeol Co. Ltd. und einem EM 360 L der Firma Varian aufgenommen (^1H 60 MHz, ^{19}F 56,4 MHz).

Massenspektren wurden mit CH_5DF , 70 eV, MAT 711, 80 eV, MAT 112 S, 80 eV (chemische Ionisation) und CH 7, 70 eV, alle Firma Varian, aufgenommen.

Als Raman-Geräte dienten ein Cary 82 der Firma Varian mit einem Krypton- bzw. Argon-Laser als Lichtquelle sowie ein PH 1 der Firma Coderg, mit einem He-Ne-Laser als Lichtquelle (190 mW).

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 457 und einem Beckman AccuLab 10 im Bereich von $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$ vermessen.

Die Elementaranalysen wurden von der Fa. Beller, Mikroanalytisches Laboratorium, Göttingen ausgeführt.

Übliche Glas- bzw. Edelmetallvakuumapparaturen wurden zur Handhabung der Substanzen benutzt.

Hydrolyseempfindliche Verbindungen wurden in einem Handschuhkasten mit automatischer Trocknungseinrichtung der Firma Braun Co. unter trockenem Argon gehandhabt.

AUSGANGSVERBINDUNGEN

Die Ausgangsverbindungen wurden - soweit nicht kommerziell erhältlich - nach Literatur hergestellt. Fluorsulfonsäure und Perfluorbutansulfonylfluorid wurden von den Firmen Bayer AG, Leverkusen und Hoechst AG, Frankfurt zur Verfügung gestellt, Frigene wurden uns von der Firma Kali-Chemie überlassen.

- WF₆ wurde von der Firma Ozark Mahoning bezogen.
- PF₃ wurde nach Literatur 102 aus PCl_3 und HF dargestellt.
- WF₄ wurde nach Literatur 24 aus WF_6 und PF_3 dargestellt.
- HOTeF_5 wurde nach Literatur 10 dargestellt.
- $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ wurde nach Literatur 67 in einem Edelstahlgefäß dargestellt und durch Sublimation (Raumtemperatur, Ölpumpenvakuum) gereinigt.
- BCl_3 wurde von der Firma Riedel de Haen bezogen.
- HF wurde von der Firma Baker bezogen.
- XeF_2 wurde durch Bestrahlung eines Xenon-Fluor-Gemisches in einem 4l-Pyrex-Glaskolben mit einer 150 W-Quecksilberhochdrucklampe (1 Woche) dargestellt¹⁰³).
- WF₅ wurde uns von Dr. J. Schröder, Firma Phillips, zur Verfügung gestellt.
- $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ wurde aus XeF_2 und HOTeF_5 dargestellt⁷⁾.
Höhere Ausbeuten ergibt die Reaktion von XeF_2 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ in Perfluor-n-hexan.
25 g (34 mmol) $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ werden in einem Handschuhkasten in einen 100 ml-Kolben gefüllt. Die Borverbindung wird in ca. 10 ml Perfluor-n-hexan gelöst. 8.7 g (52 mmol) XeF_2 werden langsam dazugegeben, wobei heftige Gasentwicklung (BF_3) auftritt. Das Lösungsmittel wird bei -40°C abgepumpt und das Produkt im Ölpumpenvakuum an einen -30°C gekühlten Finger sublimiert.
Ausbeute: 28 g (89% d.Th.)
- MoF₆ wurde von der Firma Ozark Mahoning bezogen
- ReF₇ wurde dargestellt durch Reaktion von Rheniumpulver mit einem großen Überschuß Fluor in einem

Hochdruckmonelautoklaven bei 350°C/100 atm. Zur Reinigung wurde das Fluorid anschließend in einer Edelstahlvakuumapparatur sublimiert und in einem Behälter aus Polyperfluorpropen, der mit einem Metallventil verschlossen ist, bei -78°C gelagert.

<u>ReF₆</u>	wurde nach Literatur 34 aus ReF ₇ und Rheniumpulver dargestellt.
<u>ReO₃F</u>	wurde nach Literatur 41 aus Re ₂ O ₇ und ReF ₇ dargestellt.
<u>OsF₆</u>	wurde aus Osmiumpulver und einem großen Überschuß Fluor bei 300°C/150 atm dargestellt, siehe ReF ₇ .
<u>OsO₂F₃</u>	wurde nach Literatur 41 aus OsO ₄ und OsF ₆ dargestellt.
<u>OsO₃F₂</u>	wurde nach Literatur 104 aus OsO ₄ und BrF ₃ dargestellt.
<u>IrF₆</u>	wurde aus Iridiumpulver und einem großen Überschuß Fluor bei 270°C/90 atm dargestellt, siehe ReF ₇ .
<u>IrF₅</u>	wurde nach Literatur 47 aus IrF ₆ und Iridiumpulver dargestellt.
<u>SeO₂F₂</u>	wurde nach Literatur 42 aus H ₂ SeO ₄ und FSO ₃ H dargestellt.
<u>PtF₄</u>	wurde nach Literatur 45 aus PtBr ₄ und BrF ₃ dargestellt.
<u>AuF₃</u>	wurde aus Goldpulver und einem großen Überschuß Fluor bei 300°C/150 atm dargestellt.
<u>TaF₅</u>	wurde von der Firma Ozark Mahoning bezogen.
<u>NbF₅</u>	wurde von der Firma Ozark Mahoning bezogen.
<u>ZrF₄</u>	wurde von der Firma Ventron bezogen.
<u>TiF₄</u>	wurde von der Firma Ventron bezogen.
<u>VF₅</u>	wurde aus Vanadiumpulver und einem großen Überschuß Fluor bei 380°C/200 atm in einem Hochdruckmonelautoklaven dargestellt, siehe ReF ₇ .

- CrF₅ wurde aus Chrompulver und einem großen Überschuß Fluor bei 400°C/200 atm dargestellt, siehe ReF₇.
- SeF₄ wurde nach Literatur 105 aus SeO₂ und SF₄ dargestellt.
- CH₃Br stand zur Verfügung.
- CBr₄ wurde von der Firma Fluka bezogen.
- HgF₂ wurde nach Literatur 106 durch Fluorierung von HgCl₂ mit Fluor dargestellt.
- CF₃Br stand zur Verfügung.
- CF₂Br₂ wurde von der Firma Bayer kostenlos zur Verfügung gestellt.
- CFBr₃ wurde nach Literatur 107 aus CBr₄, SbF₃ und Br₂ dargestellt.
- Hg(OTeF₅)₂ wurde nach Literatur 10 aus HgF₂ und B(OTeF₅)₃ dargestellt.
- ((CH₃)₃Si)₂NH wurde nach Literatur 108 aus (CH₃)₃SiCl und NH₃ dargestellt.
- TeF₆ wurde durch Fluorierung von Tellurpulver mit Fluor in einer Kupferente dargestellt und bei -183°C ausgefroren. Anschließend wurde im statischen Vakuum in einen Vorratsbehälter aus Edelstahl kondensiert.
- (CH₃)₃Si-NH-TeF₅ wurde nach Literatur 77 aus ((CH₃)₃Si)₂NH und TeF₆ dargestellt.
- H₂NTeF₅ wurde nach Literatur 77 aus (CH₃)₃Si-NH-TeF₅ und HF dargestellt.
- Cl₂NTeF₅ wurde nach Literatur 82 aus (CH₃)₃Si-NH-TeF₅ und ClF dargestellt.
- ClF₃ wurde von der Firma Ozark Mahoning bezogen.
- ClF wurde nach Literatur 98 aus ClF₃ und Cl₂ in einem Monelautoklaven bei 350°C dargestellt. Anschließend wurde das ClF in eine Quarzfalle kon-

densiert und zur Reinigung bei -110°C im statischen Vakuum an einer Metallvakuumapparatur in einen Vorratsbehälter aus Edelstahl kondensiert.

$\text{F}_5\text{TeNSCl}_2$

wurde nach Literatur 82 aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$ und SF_4 dargestellt.

SF_4

wurde von der Firma Airproducts bezogen.

SOF_4

wurde nach Literatur 92 aus SOF_2 und BrF_5 dargestellt.

BrF_5

ist kommerziell erhältlich; vor Gebrauch wurde es folgendermaßen gereinigt:

Ca. 10 g rohes Brompentafluorid werden in ein 100 ml-Edelstahlgefäß mit Magnetrührstab kondensiert. An einer Metallvakuumapparatur wird dann vorsichtig Fluor mit ca. 1 bar Überdruck aufgepreßt, wobei die Bromverunreinigungen exotherm abreagieren. Dies wird solange wiederholt, bis bei weiterer Fluorzugabe keine Druckabnahme mehr erfolgt. Durch die exotherme Reaktion steigt die Temperatur im allgemeinen soweit an, daß auch noch vorhandenes BrF_3 zu BrF_5 oxidiert wird. Das gereinigte BrF_5 kann in einer sorgfältig passivierten Edelstahlvakuumapparatur gehandhabt werden.

BrF_3

wurde von der Firma Ozark Mahoning bezogen.

UCl_6

wurde aus UF_6 durch Reaktion mit BCl_3 dargestellt und durch Vakuumsublimation gereinigt.

ReCl_5

wurde nach Literatur 99 durch Chlorierung von Rheniumpulver mit elementarem Chlor bei 450°C dargestellt.

VCl_4

wurde nach Literatur 100 aus VCl_3 durch Chlorierung mit elementarem Chlor bei 150°C dargestellt.

MoCl_5

wurde nach Literatur 101 durch Chlorierung von Molybdändraht mit elementarem Chlor bei 300°C dargestellt.

- CF_3COOAg wurde nach Literatur 91 aus CF_3COONa und AgNO_3 dargestellt.
- COF_2 wurde nach Literatur 94 aus COCl_2 und NaF dargestellt.
- ClCN wurde nach Literatur 95 aus NaCN und Cl_2 dargestellt.

Wolfram-hexakis-pentafluorotellurat(VI), $W(OTeF_5)_6$

In einem Handschuhkasten werden unter Argon 5,50 g (5.57 mmol) $B(OTeF_5)_3$ in einen 100 ml Zweihalskolben und 1.25 g (4.48 mmol) WF_5 in eine Einwurfbirne gefüllt. Die Einwurfbirne wird mit dem Zweihalskolben verbunden. Auf die Borverbindung werden an einer Glasvakuumapparatur 30 g Frigen 113 ($C_2Cl_3F_3$) kondensiert. Beim Aufwärmen auf $20^\circ C$ löst sich die Borverbindung im Frigen. Zu dieser Lösung werden nun kleine Portionen WF_5 gegeben, wobei sofort starke Gasentwicklung von Bortrifluorid einsetzt und der Druck in der Apparatur ansteigt, daß zwischendurch abgepumpt werden muß. Nach jeweils beendeter Gasentwicklung werden weitere kleine Portionen WF_5 dazugegeben. Im Verlauf der Reaktion verfärbt sich die Reaktionsmischung von ockergelb über braun nach violett, was auf gleichzeitig mitentstandenes W^{IV} hindeutet. Nach vollständiger Zugabe wird noch 30 min gerührt und von nicht umgesetzten Anteilen des WF_5 (wahrscheinlich WF_4) in einer Umkehrfritte unter Argon abfiltriert. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur abgezogen. Zurück bleiben rosa gefärbte Kristalle, die aus Perfluor-n-hexan umkristallisiert werden. Die abgeschiedenen weißen Kristalle werden unter trockenen Bedingungen in einen Sublimator gefüllt und bei $70^\circ C$ im Ölpumpenvakuum sublimiert.

Ausbeute: 1 g (14% d.Th.)

Weiß, hydrolyseempfindliche Kristalle, Schmp. $93^\circ C$,

Subl. $70^\circ C/0.01$ mbar.

Analyse

$WO_6Te_6F_{30}$

(MG: 1615.4)

Ber.: F = 35.28 %

Gef.: F = 35.10 %

W und Te sind nebeneinander nicht bestimmbar.

Raman-Spektrum (fest, geeicht)

138 (12), 184 (15), 193 (13), 229 (7), 239 (11),
256 (21), 305 (9), 316 (17), 331 (17), 348 (6),
362 (6), 420 (19), 447 (3), 472 (7), 612 (25),
654 (11), 665 (28, Sch), 675 (100), 710 (39),
723 (49), 743 (16), 755 (17), 796 (31) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(CFCl_3 als interner Standard)

AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen, kein Signal im W-F-Bereich:

$\delta_{\text{A}} = 43.8 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 33.8 \text{ ppm}$, $J_{\text{AB}} = 183 \text{ Hz}$.

Gemischt substituierte Wolframverbindungen der
Pentafluoro-orthotellursäure $\text{F}_x\text{W}(\text{OTeF}_5)_{6-x}$

In einem Handschuhkasten werden unter Argon 0,48 g ($0,297 \text{ mmol}$) $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$ in ein NMR-Röhrchen gefüllt und hierzu an einer Metallvakuumapparatur 0,5 ml Frigen 11 (CFCl_3) und 200 mg ($0,67 \text{ mmol}$) WF_6 kondensiert. Das NMR-Röhrchen wird abgeschmolzen und durch leichtes Erwärmen das Reaktionsgemisch in Lösung gebracht. Die Analyse des Reaktionsgemisches erfolgt mit der ^{19}F -Kernresonanz: diese zeigt im Gebiet +40 ppm (gegen CFCl_3) das Vorhandensein zahlreicher verschiedener OTeF_5 -Gruppen, kenntlich an den typischen AB_4 -Spektren höherer Ordnung. Interessanter ist dagegen das Gebiet -163 bis -173 ppm: Hier beobachtet man die Resonanzen der am Wolfram verbliebenen Fluoratome.

Die Ausgangsverbindung WF_6 findet sich als starke Linie bei $\delta = -166 \text{ ppm}$. Einwandfrei zugeordnet werden können auch die Verbindungen $\text{F}_5\text{W-OTeF}_5$ mit einem Dublett-Quintett-Spektrum, $\text{cis-F}_4\text{W}(\text{OTeF}_5)_2$ mit einem Triplet-Triplett-Spektrum sowie $\text{asym-F}_3\text{W}(\text{OTeF}_5)_3$ mit einem Dublett-Triplett-Spektrum. Die Signale der Verbindungen $\text{trans-F}_4\text{W}(\text{OTeF}_5)_2$, $\text{sym-F}_3\text{W}(\text{OTeF}_5)_3$, $\text{cis-F}_2\text{W}(\text{OTeF}_5)_4$, $\text{trans-F}_2\text{W}(\text{OTeF}_5)_4$ und $\text{FW}(\text{OTeF}_5)_5$ erscheinen als Singulets.

Molybdän-oxy-tetrakis-pentafluorotellurat(VI),
 $\text{O}=\text{Mo}(\text{OTeF}_5)_4$

10.4 g (14.3 mmol) $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ werden in einem Handschuhkasten unter Argon in einen Fingerautoklaven aus Edelstahl mit Magnetrührstab gefüllt und an einer Metallvakuumapparatatur 40 g Frigen 113 ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) und 1.5 g (7.14 mmol) MoF_6 dazukondensiert. Es wird langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend unter Rühren auf 45°C erwärmt. Nach 6 Stunden werden alle flüchtigen Anteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle gezogen und IR-spektroskopisch als BF_3 und $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ identifiziert. Das im Autoklaven zurückbleibende sandfarbene Rohprodukt (8 g) wird im Handschuhkasten in einen Sublimator gefüllt und im Ölpumpenvakuum bei 60°C sublimiert. Hierbei fallen weiße hygroskopische Kristalle an, die aus Perfluor-n-hexan umkristallisiert werden. Nach nochmaliger Sublimation wird die Verbindung in reiner Form erhalten.

Ausbeute: 6.5 g (59 % d.Th.)

Rein weiße, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche Kristalle, Schmp. 73°C , Subl. $60^\circ\text{C}/0.01$ mbar.

Analyse

$\text{MoO}_5\text{Te}_4\text{F}_{20}$

(MG: 1066.3)

Ber.: F = 35.63 % Gef.: F = 35.3 %

Mo und Te können nebeneinander nicht bestimmt werden.

Raman-Spektrum (fest, geeicht)

166 (13), 194 (4), 248 (14), 275 (12), 309 (37),
327 (20), 417 (10), 618 (5), 661 (Sch), 667 (7),
670 (30), 681 (100), 719 (32), 740 (13),
794 (27), 822 (10), 966 (3), 1040 (25) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(CFCl_3 als interner Standard)

Stark entartetes AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen:

$\delta_{\text{A}} = 45.5 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 45.9 \text{ ppm}$,

$J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{B}}} = 3366 \text{ Hz}$.

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{130}Te und ^{98}Mo ; Intensitäten schließen alle Isotope ein:

$m/e = 1078 (\text{MoO}_5\text{Te}_4\text{F}_{20}^+, 1)$, $837 (\text{MoO}_4\text{Te}_3\text{F}_{15}^+, 9)$,
 $669 (\text{Te}_3\text{O}_2\text{F}_{13}^+, 4)$, $615 (\text{MoO}_3\text{Te}_2\text{F}_{11}^+, 24)$,
 $447 (\text{F}_5\text{TeOTeF}_4^+)$, $425 (\text{F}_4\text{TeO}_2\text{TeO}_3^+)$,
 $409 (\text{F}_4\text{TeOTeF}_3^+)$, $393 (\text{MoO}_2\text{TeF}_7^+)$,
 $371 (\text{MoO}_3\text{TeF}_5^+)$, $225 (\text{TeF}_5^+)$, $203 (\text{TeOF}_3^+)$,
 $187 (\text{TeF}_3^+, 100)$, $168 (\text{TeF}_2^+)$, $149 (\text{TeF}^+)$,
 $130 (\text{Te}^+)$.

Kristallstrukturanalyse

Durch Sublimation hergestellte Einkristalle wurden zur Vermeidung von Hydrolyse in einem Handschuhkasten in eine 0.3 mm Glaskapillare eingeschmolzen. Die Zellparameter wurden aus Weißenbergaufnahmen (mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ geeicht) erhalten:

$a = 918 (1)$, $b = 1134 (1)$, $c = 2017 (2) \text{ ppm}$, $\beta = 102,9 (1)^\circ$
 Raumgruppe $P 2_1/c$, $V = 2046,8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$.

Rhenium-bisoxo-tris-pentafluorotellurat(VI), $\text{ReO}_2(\text{OTeF}_5)_3$

8,2 g (11,28 mmol) frisch sublimiertes $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ werden in einem Handschuhkasten unter Argon in einem 100 ml Edelstahlautoklaven mit Magnetührstab vorgelegt und anschließend an einer Metallvakuumapparatur etwa 20 ml getrocknetes Frigen 11

(CFCl_3) dazukondensiert. Man löst unter Rühren die Borverbindung auf und kühlt dann auf Stickstofftemperatur ab. Nun werden im statischen Vakuum 2 g (6,26 mmol) ReF_7 aufkondensiert. Über Nacht wird langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend 3 Tage bei 50°C gerührt. Hierauf werden alle flüchtigen Anteile bei Raumtemperatur in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle gezogen (Gas-IR-Spektren ergeben BF_3 und TeF_6). Im Autoklaven verbleibt eine leicht bewegliche, grünlich-gelbe Flüssigkeit, die sich im Ölpumpenvakuum destillieren läßt.

Ausbeute: 3,1 g (53 % d.Th.)

Gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die luft- und hydrolyseempfindlich ist.

Schmp. $-63,5^\circ\text{C}$

Sdp. $30^\circ\text{C} / 5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Analyse

$\text{ReO}_5\text{Te}_3\text{F}_{15}$
(MG: 933,97)

Ber.: Te = 40,98 % Gef.: Te = 38,90 %
F = 30,51 % F = 29,00 %

Rhenium konnte neben Tellur nicht bestimmt werden.

Raman-Spektrum (flüssig)

1027 (60,p), 980 (8,dp), 905 (28,p), 812 (6,dp),
731 (15,p), 712 (34,p), 665 (100,p), 472 (14,p),
323 (3,p), 311 (13,dp), 262 (21,p), 247 (10,p),
198 (3,p) 169 (15,p) 140 (11,p), 115 (17,p),
62 (5,p) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(reine Flüssigkeit, CFCl_3 als ext. Standard)

Stark entartetes AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen:

$\delta_{\text{A}} = 47,1$ ppm, $\delta_{\text{B}} = 46,5$ ppm,

$J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{A}}} = 3628$ Hz, $J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{B}}} = 3008$ Hz.

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{187}Re und ^{130}Te :

$m/e = 942$ ($\text{ReO}_5\text{Te}_3\text{F}_{15}^+$), 701 ($\text{ReO}_4\text{Te}_2\text{F}_{10}^+$),
 479 ($\text{ReO}_3\text{TeF}_6^+$), 476 ($\text{ReO}_4\text{TeF}_5^+$), 457 ($\text{ReO}_4\text{TeF}_4^+$),
 254 (ReO_3F^+), 225 (TeF_5^+), 206 (TeF_4^+), 187 (TeF_3^+),
 168 (TeF_2^+), 149 (TeF^+), 130 (Te^+).

Reaktion von ReF_6 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$

In einem 100 ml Edelstahlautoklaven mit Magnetührstab werden unter trockenen Bedingungen 7,0 g (9,63 mmol) frisch sublimiertes $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ vorgelegt und an einer Edelstahlvakuumapparatur ca. 20 ml getrocknetes Frigen 11 (CFCl_3) und 1,43 g (4,76 mmol) ReF_6 aufkondensiert. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 3 Tage bei 60°C gerührt. Bei -85°C werden die flüchtigen Anteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abgepumpt (Gas-IR-Spektren ergeben BF_3 und TeF_6), das Lösungsmittel wird bei 10°C abdestilliert. Im Autoklaven verbleibt eine zähflüssige, blaugrüne Masse, die offenbar noch sechswertiges Rhenium enthält, weil die Aufnahme eines ^{19}F -Kernresonanzspektrums nicht gelang, wohl infolge des Paramagnetismus der Mischung. Bei der Destillation im Ölpumpenvakuum fällt wiederum $\text{ReO}_2(\text{OTeF}_5)_3$ an.

Perrhenyl-pentafluorotellurat(VI), $\text{ReO}_3\text{-OTeF}_5$

In einem Handschuhkasten unter Argon werden 2,54 g (10,03 mmol) frisch hergestelltes und sublimiertes ReO_3F in ein KEL-F-Rohr mit Magnetührstab gefüllt, in ein zweites KEL-F-Rohr 2,52 g (3,46 mmol) frisch sublimiertes $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$. Beide Rohre werden über einen Glaswinkel miteinander verbunden. Nach Abkühlen auf Stickstofftemperatur wird die Borverbindung auf das Perrhenylfluorid gegeben, ein Me-

tallkern mit Edelstahlventil aufgesetzt, an eine Metallvakuumapparatur angeschlossen und bei -30°C evakuiert. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird bis zum Schmelzpunkt der Borverbindung erhitzt und 4 Tage bei 60°C gerührt. Entstandenes BF_3 und überschüssiges $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ werden im Vakuum in eine auf -196°C gekühlte Falle abgepumpt und der zurückbleibende graugrüne Feststoff im Ölpumpenvakuum sublimiert.

Ausbeute: 1,2 g (25 % d.Th.)

Lindgrüner, kristalliner, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff.

Schmp. 83°C (im abgeschmolzenen Röhrchen)

Subl. $94^{\circ}\text{C} / 4 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Analyse

ReO_4TeF_5	Ber.: Te = 26,99 %	Gef.: Te = 29,00 %
(MG: 472,79)	F = 20,09 %	F = 19,80 %

Rhenium konnte neben Tellur nicht bestimmt werden.

Raman-Spektrum (fest)

1003 (100), 988 (20), 931 (17), 902 (13), 870 (4),
822 (20), 797 (1), 728 (3), 716 (10), 663 (20), 462 (3),
404 (7), 350 (0,8), 321 (8), 308 (3), 260 (6), 251 (6),
215 (2), 177 (3), 150 (2), 126 (4), 95 (2), 67 (1) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(in Acetonitril, CFCl_3 als ext. Standard)

Gewohntes AB_4 -Spektrum der $-\text{OTeF}_5$ -Gruppen:

$\delta_{\text{A}} = 35,4$ ppm, $\delta_{\text{B}} = 44,5$ ppm, $J_{\text{AB}} = 176$ Hz.

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{187}Re und ^{130}Te ; Intensitäten schließen alle Isotopen ein:

$m/e = 476$ ($\text{ReO}_4\text{TeF}_5^+$, 14), 457 ($\text{ReO}_4\text{TeF}_4^+$, 1),
 254 (ReO_3F^+ , 100), 225 (TeF_5^+ , 33), 206 (TeF_4^+ , 20),
 187 (TeF_3^+ , 69), 168 (TeF_2^+ , 13), 149 (TeF^+ , 7),
 130 (Te^+ , 6).

Osmium-oxy-tetrakis-pentafluorotellurat(VI), $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4$

In einem Handschuhkasten werden unter Argon 6 g (8,26 mmol) frisch sublimiertes $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ in einem Perfluorpolypropen-Rohr mit Edelstahlventil und Magnetrührstab vorgelegt und an einer Edelstahlvakuumapparatur im statischen Vakuum 1,2 g (3,94 mmol) OsF_6 aufkondensiert. Es wird langsam auf Raumtemperatur aufgetaut, dann unter Rühren auf etwa $30 - 35^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei sich die Lösung von gelb über braun noch rotbraun verfärbt. Entstehendes BF_3 wird IR-spektroskopisch nachgewiesen und von Zeit zu Zeit abgepumpt. Nach Reaktionsende wird noch eine Stunde gerührt und anschließend alle flüchtigen Anteile in einer auf -196°C gekühlten Falle ausgefroren. Zurück bleibt ein rostbrauner Feststoff, der aus Frigen 11 (CFCl_3) in einer abgeschmolzenen Ampulle umkristallisiert wird. Hierbei fallen schwarze Kristalle an, die zur weiteren Reinigung im Ölpumpenvakuum sublimiert werden.

Ausbeute: 3,2 g (69 % d.Th.)

Je nach Lichteinfall und Größe sind die Kristalle farblos, amethystfarben, grün oder schwarz, in jedem Fall aber luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Schmp.: $95,7^\circ\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen)

Subl.: $65^\circ\text{C} / 10^{-3}$ mbar.

Analyse

$\text{OsO}_5\text{Te}_4\text{F}_{20}$	Ber.: Os = 16,39 %	Gef.: Os = 13,6 %
(MG: 1160,57)	Te = 43,98 %	Te = 44,8 %
	F = 32,74 %	F = 33,6 %

Das starke Abweichen von dem Wert des Osmium-
gehaltes deutet bereits auf mitkristallisie-
rendes TeF_4 hin;
siehe Kristallstruktur

Raman-Spektrum

Die Aufnahme eines Raman-Spektrums ist nicht möglich, da
sich die Substanz im Laserlicht zersetzt.

^{19}F -NMR-Spektrum

(gelöst in CFCl_3)

AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen:

$\delta_A = 44,7 \text{ ppm}$, $\delta_B = 34,2 \text{ ppm}$, $J_{AB} = 181 \text{ Hz}$.

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{192}Os und ^{130}Te ; Intensitäten
schließen alle Isotope ein:

$m/e = 1172 (\text{OsO}_5\text{Te}_4\text{F}_{20}^+, 3), 947 (\text{OsO}_5\text{Te}_3\text{F}_{15}^+, 11),$
 $725 (\text{OsO}_4\text{Te}_2\text{F}_{11}^+, 6), 706 (\text{OsO}_4\text{Te}_2\text{F}_{10}^+, 11),$
 $481 (\text{OsO}_4\text{TeF}_5^+, 100), 259 (\text{OsO}_3\text{F}^+, 47),$
 $225 (\text{TeF}_5^+, 72), 206 (\text{TeF}_4^+, 8), 187 (\text{TeF}_3^+, 94),$
 $168 (\text{TeF}_2^+, 20), 149 (\text{TeF}^+, 8), 130 (\text{Te}^+, 6).$

Kristalldaten von $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4 \cdot \text{F}^- \cdot \text{TeF}_3^+ \cdot 2\text{TeF}_4$

Während die amethystfarbenen Kristalle von reinem
 $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4$ ausschließlich verzwillingt waren, konnte von
den wenigen grünen Einkristallen, die im Gemisch mit den

amethystfarbenen bei der Umkristallisation aus CFCl_3 erhalten wurden, eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen dienen zur ungefähren Bestimmung der Gitterkonstanten. Die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten wurde auf einem rechnergesteuerten Stoe-Vierkreis-Einkristalldiffraktometer vorgenommen.

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$
Zellparameter	$a = 1505,0(5) \text{ pm}; \quad \alpha = 72,09(7)^\circ$ $b = 1031,7(6) \text{ pm}; \quad \beta = 100,97(8)^\circ$ $c = 1024,2(6) \text{ pm}; \quad \gamma = 101,22(7)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1469,7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Moleküle in der Elementarzelle	$Z = 2$
Dichte	$\rho^c = 4,04 \text{ g/cm}^3$
Kristallgröße	$0,68 \cdot 0,31 \cdot 0,18 \text{ mm}$

Reaktion von OsO_2F_3 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$

In einem Handschuhkasten werden unter Argon in ein Perfluoropolypropen-Rohr mit Magnetrührstab 1,2 g (4,30 mmol) frisch sublimiertes OsO_2F_3 und in ein zweites KEL-F-Rohr 3,5 g (4,82 mmol) ebenfalls frisch sublimiertes $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ gefüllt. Beide Rohre werden über einen Glaswinkel miteinander verbunden, auf -196°C abgekühlt und die Borverbindung auf das OsO_2F_3 geschüttet. Jetzt wird schnell ein Metallkern mit Edelstahlventil aufgesetzt, an eine Edelstahlvakuumapparaturs angeschlossen und bei -196°C evakuiert. Nun wird ca. 1 ml Perfluorbutansulfonylfluorid ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$) aufkondensiert. Man läßt langsam auftauen. Bei Raumtemperatur ist schwache BF_3 -Entwicklung zu beobachten, wobei man eine feinkristalline, grüne Suspension erhält. Die Reaktionstemperatur wird auf $30 - 35^\circ\text{C}$ gesteigert, entstehendes BF_3 abgepumpt. Gegen Ende der Reaktion wird noch eine Stunde gerührt. Danach werden alle flüchtigen Anteile und das Lösungsmittel abgezogen. Zurück bleibt ein feinkristalliner, lindgrüner Feststoff.

Beim Umkristallisieren aus Frigen 113 ($C_2Cl_3F_3$) fallen schwarze Kristalle an, die als $O=Os(OTeF_5)_4$ identifiziert werden, ebenso bei der Sublimation im Ölpumpenvakuum bei ca. $70^\circ - 80^\circ C$.

Reaktion von OsO_3F_2 mit $B(OTeF_5)_3$

In einem Handschuhkasten unter Argon werden 1,0 g (3,62 mmol) frisch sublimiertes OsO_3F_2 in ein Perfluorpolypropylen-Rohr mit Magnetrührstab gefüllt, in ein zweites Rohr 3,0 g (4,13 mmol) ebenfalls frisch sublimiertes $B(OTeF_5)_3$. Beide Rohre werden über einen Glaswinkel miteinander verbunden, auf $-196^\circ C$ abgekühlt und die Borverbindung auf das OsO_3F_2 gegeben. Nach dem Aufsetzen eines Metallkernes mit Edelstahlventil wird an eine Metallvakuumapparatur angeschlossen, auf $-196^\circ C$ abgekühlt, evakuiert und ca. 1 ml Perfluor-n-hexan aufkondensiert. Nun wird langsam erwärmt. Bei $-30^\circ C$ fängt die Lösung zu gasen an. Das entstehende BF_3 muß gelegentlich abgepumpt werden. Gegen Ende der Reaktion fällt ein perlmuttartig schimmernder Feststoff an. Bei $-50^\circ C$ werden alle flüchtigen Anteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abgepumpt, mittels IR-Spektroskopie identifiziert (BF_3 , TeF_6), dann wird bei $0^\circ C$ das Lösungsmittel abgezogen. Der zurückbleibende, bläuliche Feststoff wird als OsO_4 identifiziert.

Iridium-oxy-pentafluorotellurat(VI), $O=Ir(OTeF_5)$

In ein Perfluor-Polypropylen-Rohr mit Magnetrührstab und Edelstahlventil werden in einem Handschuhkasten 6.20 g (8.53 mmol) frisch sublimiertes $B(OTeF_5)_3$ gefüllt. Hierzu werden an einer Metallvakuumapparatur ca. 1ml Perfluor-n-hexan und 1.3 g (4.24 mmol) IrF_6 kondensiert. Es wird langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Bei $10^\circ C$ setzt die Reaktion ein, wobei sich die Reaktionsmischung gelblich-braun färbt. Es wird noch eine Stunde gerührt, anschließend alle flüchtigen Anteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte

Falle gezogen. Zurück bleibt ein schwarzvioletter Feststoff, der sehr hydrolyseempfindlich ist, sich in keinem gängigen Lösungsmittel löst und auch nicht sublimierbar ist.

Ausbeute: 0.4 g (21 % d.Th.)

Schmp.: 215°C (Zersetzung)

Analyse

IrO_2TeF_5	Ber.: Ir = 43.02 %	Gef.: Ir = 44.44 %
(MG: 446,79)	Te = 28.56 %	Te = 26.60 %
	F = 21.26 %	F = 22.10 %

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{193}Ir und ^{130}Te ; Intensitäten schließen alle Isotope ein:

$m/e = 450 (\text{IrO}_2\text{TeF}_5^+, 0.2), 431 (\text{IrO}_2\text{TeF}_4^+, 0.1),$
 $260 (\text{Te}_2^+, 2), 225 (\text{TeF}_5^+, 100), 206 (\text{TeF}_4^+, 45),$
 $187 (\text{TeF}_3^+, 67), 168 (\text{TeF}_2^+, 21), 149 (\text{TeF}^+, 11),$
 $130 (\text{Te}^+, 18).$

Ramanspektrum kann nicht aufgenommen werden wegen Zersetzung im Laserlicht.

Reaktion von PtF_4 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$

In einem Handschuhkasten werden 1.08 g (3.98 mmol) PtF_4 und 3.98 g (5.06 mmol) $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ in ein KEL-F-Rohr mit Magnetührstab und Edelstahlventil gefüllt und ca. 1ml Perfluormethylcyclohexan zugegeben. Nun wird langsam auf 70-80°C erhitzt und 10 Tage bei dieser Temperatur belassen. Hierauf werden alle flüchtigen Anteile abgepumpt. Zurück bleibt das gesamte unumgesetzte PtF_4 .

Gold-tris-pentafluorotellurat(VI), $\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$

In einem Handschuhkasten werden unter Argon in ein KEL-F-Rohr mit Magnetührstab 1,32 g (5,19 mmol) AuF_3 und in ein zweites KEL-F-Rohr 3,98 g (5,48 mmol) frisch sublimiertes $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ gefüllt. Beide Rohre werden nun mit einem Glaswinkel miteinander verbunden. Nach Abkühlen auf -196°C wird die Borverbindung auf das Gold-III-fluorid gegeben, sofort ein Metallkern mit Edelstahlventil aufgesetzt, an eine Metallvakuumapparatur angeschlossen und bei -30°C evakuiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird unter Rühren 5 Tage auf 60°C erhitzt. Entstandenes Bortrifluorid (Gas-IR) und überschüssiges $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ werden in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle gezogen. Der zurückbleibende braun-orange Feststoff wird im Ölpumpenvakuum sublimiert.

Ausbeute: 3,77 g (79 % d.Th.)

Orangerote, luft- und hydrolyseempfindliche Kristalle.

Schmp. 128°C (im abgeschmolzenen Röhrchen, rote viskose Flüssigkeit)

Subl. 118°C / $8 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Analyse

$\text{AuO}_3\text{Te}_3\text{F}_{15}$
(MG: 912,74)

Ber.: Au = 21,58 %

Te = 41,94 %

F = 31,22 %

Gef.: Au = 21,31 %

Te = 31,14 %

F = 31,60 %

Die Tellurbestimmung wird durch Au sehr stark beeinträchtigt.

Raman-Spektrum (fest)

812 (13), 699 (16), 667 (34), 525 (17), 492 (12), 400 (13),
305 (12), 241 (17), 227 (7), 191 (6), 168 (5), 140 (Sch),
132 (45), 118 (14), 104 (3), 92 (100), 59 (14) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(in $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$, CFCl_3 als ext. Standard)

Typisches AB_4 -Spektrum der $-\text{OTeF}_5$ -Gruppen:

$\delta_{\text{A}} = 44,61 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 49,16 \text{ ppm}$, $J_{\text{AB}} = 186 \text{ Hz}$,

$J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{A}}} = 3741 \text{ Hz}$, $J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{B}}} = 3731 \text{ Hz}$.

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{130}Te ; Intensitäten schließen alle Isotope ein:

$m/e = 901$ ($\text{AuO}_3\text{Te}_3\text{F}_{14}^+$, 7), 679 ($\text{AuO}_2\text{Te}_2\text{F}_{10}^+$, 17),
 457 (AuOTeF_6^+ , 0,5), 438 (AuOTeF_5^+ , 1,5),
 419 (AuOTeF_4^+ , 1), 381 (AuOTeF_3^+ , 1), 260 (OTeF_6^+ , 12),
 225 (TeF_5^+ , 41), 206 (TeF_4^+ , 19), 187 (TeF_3^+ , 100),
 168 (TeF_2^+ , 17), 149 (TeF^+ , 10), 130 (Te^+ , 7).

Niob-pentakis-pentafluorotellurat(VI), $\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_5$

In einem Handschuhkasten werden unter Argon $6,55 \text{ g}$ ($9,0 \text{ mmol}$) frisch sublimiertes $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ in einen 100 ml Zweihalskolben und 1 g ($5,32 \text{ mmol}$) NbF_5 , das ebenfalls vorher frisch sublimiert wird, in eine Einwurfbirne gefüllt. Die Einwurfbirne wird mit dem Zweihalskolben verbunden. Auf die Borverbindung werden an einer Glasvakuumapparatur etwa 20 ml Frigen 113 ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) kondensiert. Nun wird auf Raumtemperatur erwärmt und unter Rühren die Borverbindung im Frigen gelöst. In diese Lösung werden jetzt kleine Portionen NbF_5 gegeben, wobei sofort Gasentwicklung von BF_3 (Gas-IR) einsetzt. Nach vollständiger Zugabe des NbF_5 wird noch 30 min. gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Anteile und das Lösungsmittel in eine auf Stickstofftemperatur gekühlte Falle abgepumpt. Zum Entfernen überschüssiger Borverbindung wird die Niobverbindung im Handschuhkasten fein pulverisiert und im

Ölpumpenvakuum 12 Stunden auf 35°C erwärmt. Man erhält einen weißen Feststoff, der sich nicht umkristallisieren läßt und sich beim Sublimieren zu einem viskosen Öl zer-
setzt.

Ausbeute: 5,5 g (80 % d.Th.)

Weißer, hydrolyseempfindliche Kristalle, die sich beim Stehenlassen unter Tellurabscheidung und beim Erwärmen zu einem viskosen Öl zersetzen.

Schmp.: 88-91°C (unter Zersetzung)

Analyse

$\text{NbO}_5\text{Te}_5\text{F}_{25}$ Ber.: F = 36,93 % Gef.: F = 38,30 %
(MG: 1285,87) Niob und Tellur können nebeneinander nicht nachgewiesen werden.

Raman-Spektrum (fest)

721 (67), 681 (100), 660 (30), 320 (3), 310 (10) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(gelöst in $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$, CFCl_3 als ext. Standard)

Entartetes AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen:

$\delta_{\text{A}} = 48,8 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 45,7 \text{ ppm}$, $J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{B}}} = 3647 \text{ Hz}$.

Massenspektrum

Es werden nur Fragmente des Typs $\text{Te}_x\text{O}_y\text{F}_z$ erhalten.

Tantal-pentakis-pentafluorotellurat(VI), $\text{Ta}(\text{OTeF}_5)_5$

In einem Handschuhkasten werden unter Argon 4,55 g (6,62 mmol) frisch sublimiertes $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ in einen 100 ml Zweihalskolben und 1 g (3,62 mmol) TaF_5 in eine Einwurfbirne gefüllt. Die Einwurfbirne wird mit dem Zweihalskol-

ben verbunden. Auf die Borverbindung werden nun an einer Glasvakuumapparatur etwa 20 ml Frigen 113 ($C_2Cl_3F_3$) kondensiert. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Borverbindung unter Rühren gelöst. Hierzu werden jetzt kleine Portionen TaF_5 gegeben, wobei sofort Gasentwicklung einsetzt (IR-spektroskopisch wird BF_3 nachgewiesen). Nach vollendeter Zugabe wird noch eine Stunde gerührt, anschließend das Lösungsmittel in eine auf Stickstofftemperatur gekühlte Falle abgepumpt. Zum Entfernen überschüssiger Borverbindung wird im Handschuhkasten die Tantalverbindung fein pulverisiert und im Ölpumpenvakuum 12 Stunden auf $35^\circ C$ erwärmt. Man erhält einen weißen Feststoff, der sich nicht umkristallisieren läßt und sich beim Sublimieren im Vakuum zu einem viskosen Öl zersetzt.

Ausbeute: 3,5 g (70 % d.Th.)

Weißer, hydrolyseempfindlicher Feststoff

Schmp.: $77^\circ - 82^\circ C$ (unter Zersetzung zu viskosem Öl)

Analyse

$TaO_5Te_5F_{25}$ Ber.: Te = 46,43 % Gef.: Te = 46,83 %

(MG: 1373,9) F = 34,57 % F = 34,80 %

Tantal kann neben Tellur nicht nachgewiesen werden.

Raman-Spektrum (fest)

835 (15), 758 (9), 712 (55), 713 (22), 687 (Sch, 72),
678 (100), 662 (Sch, 22), 434 (11), 325 (Sch, 26),
312 (33), 237 (15), 140 (29), 108 (22) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(gelöst in $C_2Cl_3F_3$, $CFCl_3$ als ext. Standard)

Entartetes AB_4 -Spektrum der $OTeF_5$ -Gruppen:

$\delta_A = 48,6$ ppm, $\delta_B = 45,3$ ppm, $J_{^{125}Te-^{19}F_B} = 3666$ Hz.

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{181}Ta und ^{130}Te :

$m/e = 1367$ ($\text{TaO}_5\text{Te}_5\text{F}_{24}^+$), 1145 ($\text{TaO}_4\text{Te}_4\text{F}_{20}^+$),

923 ($\text{TaO}_3\text{Te}_3\text{F}_{16}^+$) und weitere kleine Fragmente.

Zusätzlich treten schwache Peaks oberhalb 1367 auf, die sich als tantalhaltige TeOF_4 -Polymere erklären lassen und folgende Massenzahlen haben: 2750, 2528, 2306, 2084, 1862, 1640, 1418.

Titan-tetrakis-pentafluorotellurat(VI), $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$

Unter trockenen Bedingungen werden 1 g (8.07 mmol) TiF_4 und 8 g (11.01 mmol) $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ in einem KEL-F-Rohr vermennt und mit einem Edelstahlventil verschlossen. Es wird zum Siedepunkt der Borverbindung erhitzt und bei dieser Temperatur 20 Stunden gerührt. Entstandenes BF_3 und überschüssige Borverbindung werden im Vakuum abgezogen. Die Titanverbindung verbleibt als farblose kristalline Festsubstanz und kann im Ölpumpenvakuum bei 53°C sublimiert werden.

Eigenschaften und spektroskopische Eigenschaften entsprechen denen in Literatur 13, 54.

Reaktion von ZrF_4 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$

1.1 g (6.58 mmol) ZrF_4 und 6.43 g (8.85 mmol) $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ werden in einem Handschuhkasten in ein Perfluor-polypropylenrohr mit Magnetührstab und Edelstahlventil gefüllt, gut durchgemischt und 14 Tage auf 50°C erhitzt. Die Analyse ergab nur unumgesetzte Ausgangsprodukte.

Vanadium-oxy-tris-pentafluorotellurat(VI), $\text{O}=\text{V}(\text{OTeF}_5)_3$

In einem Handschuhkasten werden unter Argon in einem Perfluorpolypropylen-Rohr mit Edelstahlventil und Magnetührstab 9 g (12,39 mmol) frisch sublimiertes $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ vorgelegt und an einer Edelstahlvakuumapparatur 1 g (6,85 mmol) VF_5 aufkondensiert. Man läßt langsam auf -78°C auftauen,

wobei sich die Reaktionspartner gelb färben. Bei etwa -30°C setzt sanfte Reaktion unter BF_3 -Entwicklung (Gas-IR) ein, die Farbe der Reaktionsmischung verändert sich nach dunkelrot. Die Reaktionstemperatur wird nun langsam auf 10°C gesteigert, das entstehende Bortrifluorid gelegentlich abgepumpt. Nach Reaktionsende wird noch eine Stunde gerührt. Bei -15°C werden alle flüchtigen Anteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle gezogen und IR-spektroskopisch nachgewiesen (BF_3 , TeF_6). Zurück bleibt ein farbloser Feststoff, der bei Raumtemperatur schmilzt. Zur weiteren Reinigung wird im Wasserstrahlvakuum unter Feuchtigkeitsausschluß destilliert.

Ausbeute: 4,2 g (78 % d.Th.)

Farblose, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit bzw. Kristalle.

Schmp.: $26,5^{\circ}\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen)

Sdp.: $41^{\circ}\text{C}/16$ Torr.

Analyse

$\text{VO}_4\text{Te}_3\text{F}_{15}$	Ber.: V = 6,51 %	Gef.: V = 6,51 %
(MG: 782,72)	Te = 48,91 %	Te = 49,24 %
	F = 36,41 %	F = 35,50 %

Raman-Spektrum (flüssig)

1053 (29, p), 842 (2, p) 743 (5, dp), 727 (7, dp),
713 (21, p), 667 (100, p), 658 (16, Sch), 511 (4, dp),
478 (20, p), 383 (4, p), 321 (6, p), 309 (5, p),
293 (4, p), 254 (9, p), 243 (7, p), 218 (2, p) 167 (10, p),
118 (24, p), 92 (8, p) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(reine Flüssigkeit, CFCl_3 als ext. Standard)

Entartetes AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen:

$\delta_{\text{A}} = 47,3$ ppm, $\delta_{\text{B}} = 47,0$ ppm, $J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{B}}} = 3630$ Hz.

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{51}V und ^{130}Te ; Intensitäten schliessen alle Isotope ein:

$m/e = 790 (\text{VO}_4\text{Te}_3\text{F}_{15}^+, 6), 641 (\text{VO}_4\text{Te}_2\text{F}_{14}^+, 31),$
 $549 (\text{VO}_3\text{Te}_2\text{F}_{10}^+, 19), 511 (\text{VO}_3\text{Te}_2\text{F}_8^+, 0,8),$
 $425 (\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_7^+, 100), 409 (\text{Te}_2\text{OF}_7^+, 13),$
 $324 (\text{VO}_3\text{TeF}_5^+, 18), 225 (\text{TeF}_5^+, 16), 206 (\text{TeF}_4^+, 34),$
 $187 (\text{TeF}_3^+, 46), 168 (\text{TeF}_2^+, 19), 149 (\text{TeF}^+, 3),$
 $146 (\text{VF}_5^+, 1), 130 (\text{Te}^+, 0,7).$

Chrom-bisoxo-bis-pentafluorotellurat(VI), $\text{CrO}_2(\text{OTeF}_5)_2$

In einem Perfluoropolypropen-U-Rohr mit Magnetührstab, das mit 2 Edelstahlventilen verschlossen wird, werden in einem Handschuhkasten unter Argon 11 g (15,14 mmol) frisch sublimiertes $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ gefüllt. Hierzu werden an einer Edelstahlvakuumanlage etwa 10 ml $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ und im dynamischen Vakuum 1 g (6,80 mmol) CrF_5 kondensiert. Es wird langsam auf Raumtemperatur aufgetaut, wobei sich die Reaktionsmischung grün färbt und Gasentwicklung einsetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 2,5 Stunden werden bei 10°C alle flüchtigen Anteile (BF_3 , $\text{F}_5\text{TeOOTeF}_5$, $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$, TeF_6) sowie das Lösungsmittel in eine auf -196°C gekühlte Falle abgepumpt. Es verbleibt ein orangefarbener Feststoff, der bei leichtem Erwärmen zu einer orangefarbenen Flüssigkeit schmilzt. Zur weiteren Reinigung wird im Wasserstrahlvakuum unter Feuchtigkeitsausschluß über eine Kurzweg-Destille destilliert.

Ausbeute: 0,95 g (25 % d.Th.)

Orangerote, äußerst hydrolyse- und lichtempfindliche Flüssigkeit.

Schmp.: $-11,8^\circ\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen)

Sdp.: $78^\circ\text{C}/16 \text{ Torr}$.

Analyse

$\text{CrO}_4\text{Te}_2\text{F}_{10}$	Ber.: Cr = 9,25 %	Gef. Cr = 9,22 %
(MG: 561,18)	Te = 45,41 %	Te = 46,01 %
	F = 33,80 %	F = 33,10 %

Raman-Spektrum (flüssig)

Eine Aufnahme gelang nicht, da sich die Substanz im Laserlicht zersetzt.

^{19}F -NMR-Spektrum

(reine Flüssigkeit, CFCl_3 als ext. Standard)

Entartetes AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen:

$$\delta_{\text{A}} = 51,5 \text{ ppm}, \delta_{\text{B}} = 49,6 \text{ ppm}, J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{B}}} = 3614 \text{ Hz.}$$

Selen-oxy-bis-pentafluorotellurat(VI), $\text{O}=\text{Se}(\text{OTeF}_5)_2$

In einem Handschuhkasten werden unter Argon 1 g (6,45 mmol) SeF_4 in ein Perfluorpolypropylen-Rohr mit Magnetührstab gefüllt und in ein zweites 7,0 g (9,63 mmol) frisch sublimiertes $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$. Beide Rohre werden über einen Glaswinkel miteinander verbunden. Nach Abkühlen auf -196°C wird die Borverbindung auf das SeF_4 gegeben, ein Edelstahlkern mit Edelstahlventil aufgesetzt, an eine Metallvakuumapparatur angeschlossen und bei -196°C evakuiert. Es wird auf -78°C aufgetaut, dann die Temperatur langsam erhöht. Bei -45°C setzt die Reaktion unter Bildung von BF_3 (Gas-IR) ein, das von Zeit zu Zeit abgepumpt werden muß. Gegen Ende der Reaktion, erkennbar an der geringen Gasentwicklung, wird die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 20°C gebracht und die flüchtigen Anteile, bestehend aus BF_3 (Gas-IR) und $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ (^{19}F -NMR), in eine auf -196°C gekühlte Falle abgepumpt. Zurück bleibt eine gelblich-graue Flüssigkeit, die zur weiteren Reinigung im Ölpumpenvakuum destilliert wird.

Ausbeute: 2,7 g (73 % d.Th.)

Farblose Flüssigkeit, die sich beim Stehenlassen unter Selenabscheidung gelb färbt, dazu äußerst hydrolyseempfindlich ist.

Schmp.: $30,8^{\circ}\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen)

Sdp.: 55°C / 0,1 Torr.

Analyse

$\text{SeO}_3\text{Te}_2\text{F}_{10}$
(MG; 572,14)

Ber.: Se = 13,80 %	Gef.: Se = 13,05 %
Te = 44,60 %	Te = 43,40 %
F = 33,20 %	F = 33,00 %

Te kann spezifisch neben Se nicht direkt bestimmt werden. Der Te-Gehalt wurde aus einer Se-Te-Gesamtbestimmung minus gefundenem Se-Gehalt errechnet.

Raman-Spektrum (flüssig)

1009 (40, p), 810 (8, p), 731 (Sch), 713 (56, p),
663 (100, p), 514 (18, p), 478 (26, p), 473 (27, p),
371 (3, p), 322 (12, dp), 308 (13, dp), 279 (8, p),
261 (9, p), 246 (36, p), 231 (20, p), 179 (40, p),
160 (34, p), 110 (14, p), 83 (14, p) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(reine Flüssigkeit, CFCl_3 als ext. Standard)

AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen:

$\delta_{\text{A}} = 45,05 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 33,36 \text{ ppm}$, $J_{\text{AB}} = 185 \text{ Hz}$,

$J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{B}}} = 3741 \text{ Hz}$.

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{80}Se und ^{130}Te ; Intensitäten schließen alle Isotope ein:

$m/e = 260 (\text{F}_5\text{TeOF}^+, 14)$, $225 (\text{TeF}_5^+, 35)$, $206 (\text{TeF}_4^+, 26)$,
 $187 (\text{TeF}_3^+, 100)$, $168 (\text{TeF}_2^+, 58)$,
 $149 (\text{TeF}^+, 18)$, $130 (\text{Te}^+, 12)$.

Methylen-bis-pentafluorotellurat(VI), $\text{CH}_2(\text{OTeF}_5)_2$

In einem Handschuhkasten unter Argon werden in ein 100 ml Edelstahlgefäß 8,40 g (12,39 mmol) frisch sublimiertes $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ gefüllt. Hierzu werden an einer Glasvakuumapparatur 2,13 g (12,25 mmol) getrocknetes und frisch destilliertes CH_2Br_2 kondensiert. Es wird aus -40°C langsam aufgetaut und anschließend 4 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Die flüchtigen Anteile werden in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle gepumpt. Die anfallende, trübe Flüssigkeit besteht zu 90 % aus dem gewünschten $\text{CH}_2(\text{OTeF}_5)_2$ und zu 10 % aus $\text{CHF}(\text{OTeF}_5)_2$. Zur Reinigung wird nun unter Feuchtigkeitsausschluß über eine kleine Drehbandkolonne destilliert.

Ausbeute: 5,3 g (88 % d.Th.)

Wasserklare, äußerst übelriechende, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

Schmp.: $-39,2^\circ\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen)

Sdp. 118°C

Analyse

$\text{CH}_2\text{O}_2\text{Te}_2\text{F}_{10}$	Ber.: C = 2,45 %	Gef.: C = 2,53 %
(MG: 491,21)	H = 0,41 %	H = 0,40 %
	Te = 51,95 %	Te = 50,57 %
	F = 38,67 %	F = 38,22 %

IR-Spektrum (gasförmig, NaCl-Fenster)

3020 (sschw), 2947 (sschw), 1246 (m), 1191 (ss), 1160 (s), 1088 (ss), 1082 (s), 1075 (s), 1039 (schw), 882 (sschw), 835 (sschw), 748 (s), 708 (schw), $654 (\text{sschw}) \text{ cm}^{-1}$.

Raman-Spektrum (flüssig)

3030 (3, p), 2998 (9, p), 2933 (4, p), 1480 (3, dp), 1404 (1, dp), 1284 (2, p), 1128 (1, dp), 1052 (3, p), 720 (7, p), 697 (9, p), 665 (100, p), 636 (6, p), 602 (5, p), 543 (4, p), 501 (1, p), 440 (1, p),

341 (Sch), 324 (6, dp), 310 (7 dp), 250 (3, dp),
213 (1, p), 182 (1, p), 138 (2, dp), 125 (1, p),
104 (3, p), 85 (1, p) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(reine Flüssigkeit, CFCl_3 als ext. Standard)

AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen:

$\delta_{\text{A}} = 47,50 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 51,63 \text{ ppm}$, $J_{\text{AB}} = 178 \text{ Hz}$,

$J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{A}}} = 3609 \text{ Hz}$, $J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{B}}} = 3656 \text{ Hz}$.

^1H -NMR-Spektrum

(reine Flüssigkeit, TMS als ext. Standard)

Eigentlich ein Neun-Linien-Spektrum durch Kopplung der zwei äquivalenten Protonen mit den 8 äquatorialen Fluor-
atomen der zwei OTeF_5 -Gruppen. Zusätzlich ^{125}Te -Satelli-
tenpeaks durch Kopplung mit ^{125}Te (Kernspin 1/2).

$\delta = 6,0 \text{ ppm}$, $J_{^1\text{H}-^{125}\text{Te}} = 200 \text{ Hz}$.

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{130}Te ; Intensitäten schließen
alle Isotope ein:

$m/e = 495$ ($\text{CHO}_2\text{Te}_2\text{F}_{10}^+$, 93), 477 ($\text{CH}_2\text{O}_2\text{Te}_2\text{F}_9^+$, 1),
447 (OTe_2F_9^+ , 24), 260 (Te_2^+ , 100), 225 (TeF_5^+ , 46),
206 (TeF_4^+ , 23), 187 (TeF_3^+ , 31), 168 (TeF_2^+ , 14),
149 (TeF^+ , 18), 130 (Te^+ , 16).

Methin-tris-pentafluorotellurat(VI), $\text{CH}(\text{OTeF}_5)_3$

In ein 100 ml Edelstahlgefäß werden in einem Handschuhka-
sten unter Argon 8,31 g (12,26 mmol) frisch sublimiertes
 $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ gefüllt, an einer Glasvakuumapparatur evakuiert,
auf -196°C abgekühlt und 2,04 g (8,07 mmol) CHBr_3 (ge-
trocknet und frisch destilliert) aufkondensiert. Es wird

über Nacht langsam aus -50°C aufgetaut und schließlich eine Woche bei Raumtemperatur geschüttelt. Alles Flüchtige wird nun in eine auf -78°C gekühlte Falle gezogen. Zur weiteren Reinigung wird im Wasserstrahlvakuum unter Feuchtigkeitsausschluß destilliert.

Ausbeute: 5,60 g (96 % d.Th.)

Wasserklare, äußerst übelriechende, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

Schmp.: $-24,7^{\circ}\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen)

Sdp. $52,5^{\circ}\text{C}/20$ Torr.

Analyse

$\text{CHO}_3\text{Te}_3\text{F}_{15}$	Ber.: C = 1,65 %	Gef.: C = 1,63 %
(MG: 728,79)	H = 0,14 %	H = 0,14 %
	Te = 52,52 %	Te = 52,36 %
	F = 39,10 %	F = 38,80 %

IR-Spektrum (gasförmig, NaCl-Fenster)

3047 (sschw), 1205 (schw), 1132 (sschw), 1103 (schw),
1040 (ss), 1080 (schw), 866 (sschw), 840 (m), 753 (ss),
730 (s), 708 (sschw), 671 (sschw), 600 (sschw) cm^{-1} .

Raman-Spektrum (flüssig)

3002 (4, p), 1368 (1, dp), 1101 (1, p), 859 (5, p),
732 (6, p), 718 (34, p), 700 (6, p), 671 (100, p),
659 (9, p), 617 (1, p), 549 (6, p), 440 (2, p),
395 (2, p), 320 (5, dp), 311 (6, dp), 246 (4, dp),
203 (1, dp), 144 (7, p), 135 (4, p), 103 (3, p) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(reine Flüssigkeit, CFCI_3 als ext. Standard)

AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen:

$\delta_{\text{A}} = 49,13$ ppm, $\delta_{\text{B}} = 46,13$ ppm, $J_{\text{AB}} = 188$ Hz,

$J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{A}}} = 3624$ Hz, $J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{B}}} = 3675$ Hz,

$J_{^{123}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{B}}} = 3055$ Hz.

^1H -NMR-Spektrum

(reine Flüssigkeit, TMS als ext. Standard)

Eigentlich Dreizehn-Linien-Spektrum durch Kopplung des Protons mit den 12 äquatorialen Fluoratomen der drei OTeF_5 -Gruppen. Zusätzlich ^{125}Te -Satellitenpeaks durch Kopplung mit ^{125}Te (Kernspin 1/2).

$$\delta = 7,7 \text{ ppm}, J_{\text{H}-^{125}\text{Te}} = 81 \text{ Hz.}$$

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{130}Te ; Intensitäten schließen alle Isotope ein:

$m/e = 735 (\text{CO}_2\text{Te}_3\text{F}_{15}^+, 43), 514 (\text{CHO}_2\text{Te}_2\text{F}_{11}^+, 7),$
 $495 (\text{CHO}_2\text{Te}_2\text{F}_{10}^+, 87), 447 (\text{OTe}_2\text{F}_9^+, 12), 269$
 $(\text{CO}_2\text{TeF}_5^+, 32), 260 (\text{Te}_2^+, 77), 225 (\text{TeF}_5^+, 70),$
 $206 (\text{TeF}_4^+, 20), 187 (\text{TeF}_3^+, 100), 168 (\text{TeF}_2^+, 32),$
 $149 (\text{TeF}^+, 7), 130 (\text{Te}^+, 10).$

Kohlenstoff-tetrakis-pentafluorotellurat(VI), $\text{C}(\text{OTeF}_5)_4$

In einem Handschuhkasten unter Argon werden in ein 100 ml Edelstahlgefäß 11 g (16,23 mmol) $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ gefüllt, sowie 2,51 g (7,57 mmol) CBr_4 , die sich in einem offenen KEL-F-Rohr befinden. Es wird auf -196°C abgekühlt und an einer Glasvakuumapparatur evakuiert. Nun wird durch Umschütteln der Tetrabromkohlenstoff auf die Quecksilberverbindung gebracht und über Nacht aus -50°C langsam aufgetaut. Anschließend wird 1 Woche bei Raumtemperatur geschützt. Die Kohlenstoffverbindung wird nun im Vakuum in einer auf -78°C gekühlten Falle ausgefroren und zur weiteren Reinigung im Wasserstrahlvakuum unter Feuchtigkeitsausschluß destilliert.

Ausbeute: 5,9 g (81 % d.Th.)

Wasserklare, äußerst übelriechende, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit bzw. Feststoff.

Schmp. $32,3^\circ\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen)

Sdp. $76^\circ\text{C}/20 \text{ Torr.}$

Analyse

$\text{CO}_4\text{Te}_4\text{F}_{20}$	Ber.: C = 1,24 %	Gef.: C = 1,30 %
(MG: 966,38)	Te = 52,81 %	Te = 52,01 %
	F = 39,32 %	F = 38,90 %

IR-Spektrum (flüssig, NaCl-Platten)

1038 (schw), 809 (schw), 755 (ss), 751 (s), 743 (m),
681 (m), 632 (m) cm^{-1} .

Raman-Spektrum (flüssig)

1088 (1, dp), 1027 (2, p), 812 (3, p), 752 (4, p),
740 (4, p), 723 (21, p), 712 (7, p), 679 (100, p),
667 (9, p), 625 (1, p), 528 (5, p), 450 (2, p),
322 (8, dp), 315 (10, dp), 251 (9, p), 145 (5; dp),
137 (6, p), 106 (5, p) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(reine Flüssigkeit, CFCl_3 als ext. Standard)

AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen:

$\delta_{\text{A}} = 51,33 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 42,33 \text{ ppm}$, $J_{\text{AB}} = 187 \text{ Hz}$,

$J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{A}}} = 3647 \text{ Hz}$, $J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{B}}} = 3750 \text{ Hz}$.

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{130}Te ; Intensitäten schließen
alle Isotope ein:

$m/e = 957 (\text{CO}_4\text{Te}_4\text{F}_{19}^+; 0,1)$, $735 (\text{CO}_3\text{Te}_3\text{F}_{15}^+; 52)$,
 $513 (\text{CO}_2\text{Te}_2\text{F}_{11}^+; 37)$, $495 (\text{CO}_2\text{Te}_2\text{F}_{10}^+; 0,2)$,
 $447 (\text{OTe}_2\text{F}_9^+; 7)$, $307 (\text{CO}_2\text{TeF}_7^+; 0,1)$,
 $288 (\text{CO}_2\text{TeF}_6^+; 0,1)$, $269 (\text{CO}_2\text{TeF}_5^+; 0,1)$,
 $225 (\text{TeF}_5^+; 100)$, $206 (\text{TeF}_4^+; 0,2)$, $187 (\text{TeF}_3^+; 46)$,
 $168 (\text{TeF}_2^+; 7)$, $149 (\text{TeF}^+; 5)$, $130 (\text{Te}^+; 0,1)$.

Trifluormethyl-pentafluorotellurat(VI), $\text{CF}_3\text{-OTeF}_5$

In ein Edelstahlgefäß werden unter Argon 5.7 g (8.4 mmol) frisch sublimiertes $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ gefüllt und an einer Glasvakuumapparatur 2.38 g (16 mmol) CF_3Br aufkondensiert. Es wird über Nacht aus -78°C aufgetaut und anschließend 4 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Die flüchtigen Anteile werden hierauf in einer auf -196°C gekühlten Falle ausgefroren. Durch Umziehen bei -60°C wird die gesuchte Verbindung rein erhalten.

Ausbeute: 3.62 g (94 % d.Th.)

Farbloses, übelriechendes Gas, das hydrolyseempfindlich ist.

Schmp.: -120°C (im abgeschmolzenen Röhrchen)

Sdp.: $+1.3^\circ\text{C}$

Analyse

COTeF_8	Ber.:	C = 3.90 %	Gef.:	C = 3.87 %
(MG: 307,60)		Te = 41.48 %		Te = 41.28 %
		F = 49.41 %		F = 49.08 %

IR-Spektrum (gasförmig, NaCl-Fenster)

1190 (ss), 1108 (s), 1090 (ss), 1085 (ss), 1073 (ss),
1039 (schw), 833 (sschw), 743 (s) cm^{-1} .

Raman-Spektrum (flüssig)

1187 (1, p), 1181 (3, p), 1153 (7, p), 1108 (1, dp),
1067 (2, dp), 992 (4, p), 843 (3, p), 821 (7, p),
783 (3, p), 771 (22, p), 702 (8, p), 674 (100, p),
663 (21, p), 649 (40, p), 627 (8, p), 537 (2, p), 507 (2, p),
427 (3, p), 413 (2, dp), 361 (5, dp), 324 (9, p), 307 (7, p),
280 (1, p), 243 (4, dp), 181 (3, dp), 147 (1, p), 132 (5, dp),
107 (2, p) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(CFCl_3 als int. Standard)

AB_4X_3 -Spektrum; AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppe, dazu Quintett durch Kopplung der 3 äquivalenten Fluoratome am Kohlenstoff mit den vier äquatorialen Fluoratomen der OTeF_5 -Gruppe:

$$\delta_{\text{A}} = 52,87 \text{ ppm}, \delta_{\text{B}} = 46,20 \text{ ppm}, \delta_{\text{X}} = 42,92 \text{ ppm},$$

$$J_{\text{AB}} = 191 \text{ Hz}, J_{\text{BX}} = 9,9 \text{ Hz},$$

$$J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{A}}} = 3608 \text{ Hz}, J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{B}}} = 3689 \text{ Hz}.$$

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{130}Te ; Intensitäten schließen alle Isotope ein:

$$\begin{aligned} m/e &= 310 (\text{COTeF}_8^+, 1), 291 (\text{COTeF}_7^+, 2), \\ &260 (\text{OTeF}_6^+, 22), 225 (\text{TeF}_5^+, 100), 206 (\text{TeF}_4^+, 8), \\ &187 (\text{TeF}_3^+, 67), 168 (\text{TeF}_2^+, 10), 149 (\text{TeF}^+, 18), \\ &130 (\text{Te}^+, 2). \end{aligned}$$

Difluormethylen-bis-pentafluorotellurat(VI), $\text{CF}_2(\text{OTeF}_5)_2$

In einem Handschuhkasten unter Argon werden 6,50 g (9,59 mmol) frisch sublimiertes $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ in einem 100 ml Edelstahlgefäß vorgelegt und an einer Glasvakuumapparatur 1,98 g (9,44 mmol) trockenes CF_2Br_2 aufkondensiert. Über Nacht wird aus -78°C langsam aufgetaut und 4 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Jetzt werden alle flüchtigen Anteile in einer auf -196°C gekühlten Falle ausgefroren und zur Reinigung wird unter Feuchtigkeitsausschluß über eine kleine Drehbandkolonne destilliert.

Ausbeute: 4,7 g (96 % d.Th.)

Wasserklare, leicht bewegliche, äußerst übelriechende, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

Schmp. -85°C (im abgeschmolzenen Röhrchen)

Sdp. 89°C

Analyse

$\text{CO}_2\text{Te}_2\text{F}_{12}$	Ber.: C = 2,28 %	Gef.: C = 2,34 %
(MG: 527,19)	Te = 48,41 %	Te = 48,33 %
	F = 43,41 %	F = 42,80 %

IR-Spektrum (gasförmig, NaCl-Fenster)

1232 (s), 1195 (ss), 1163 (ss), 1077 (schw), 1014 (sschw),
817 (m), 763 (ss), 750 (ss), 732 (s), 694 (schw) cm^{-1} .

Raman-Spektrum (flüssig)

1212 (1, p), 1180 (1, p), 1145 (1, p), 1132 (1, p),
1053 (3, p) 996 (4, dp), 741 (4, p), 711 (32, p),
704 (40, p), 677 (100, p), 667 (34, p), 650 (6, p),
623 (2, p), 510 (3, dp), 405 (3, p), 342 (3, dp),
314 (9, dp), 271 (Sch), 264 (8, dp), 249 (1, dp),
183 (2, p), 168 (1, dp), 140 (5, p), 110 (2, p) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(reine Flüssigkeit, CFCl_3 als ext. Standard)

AB_4X_2 -Spektrum; AB_4 -Spektrum der OTeF_5 -Gruppen, dazu Nonett
durch Kopplung der beiden äquivalenten Fluoratome am Koh-
lenstoff mit den 8 äquatorialen Fluoratomen der zwei OTeF_5 -
Gruppen:

$$\delta_{\text{A}} = 52,30 \text{ ppm}, \delta_{\text{B}} = 45,13 \text{ ppm}, J_{\text{AB}} = 191 \text{ Hz},$$

$$\delta_{\text{X}} = 40,83 \text{ ppm}, J_{\text{XB}} = 9,4 \text{ Hz},$$

$$J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{A}}} = 3624 \text{ Hz}, J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{B}}} = 3694 \text{ Hz}.$$

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{130}Te ; Intensitäten schließen
alle Isotope ein:

$m/e = 513 (\text{CO}_2\text{Te}_2\text{F}_{11}^+, 1), 447 (\text{OTe}_2\text{F}_9^+, 16),$
 $291 (\text{CO TeF}_7, 68), 225 (\text{TeF}_5^+, 100), 206 (\text{TeF}_4^+, 11),$
 $187 (\text{TeF}_3^+, 44), 168 (\text{TeF}_2^+, 13), 149 (\text{TeF}^+, 4),$
 $130 (\text{Te}^+, 6).$

Fluoromethin-tris-pentafluorotellurat(VI), $\text{CF}(\text{OTeF}_5)_3$

In einem 100 ml Edelstahlgefäß werden unter trockenen Bedingungen 7,24 g (10,68 mmol) frisch sublimiertes $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ vorgelegt und an einer Glasvakuumapparatur 1,9 g (7,02 mmol) CFBr_3 aufkondensiert. Über Nacht wird aus -40°C langsam aufgetaut und anschließend 4 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Alles Flüchtige wird in einer auf -196°C gekühlten Falle ausgefroren; man erhält die gesuchte Verbindung und wenig Verunreinigungen. Diese werden durch Destillation im Wasserstrahlvakuum über eine kleine Drehbandkolonne unter Feuchtigkeitsausschluß abgetrennt.

Ausbeute: 5,0 g (96 % d.Th.)

Wasserklare, äußerst übelriechende, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

Schmp. $-6,6^\circ\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen)

Sdp. $44,5^\circ\text{C}/20$ Torr.

Analyse

$\text{CO}_3\text{Te}_3\text{F}_{16}$

(MG: 746,78)

Ber.: C = 1,61 %

Te = 51,26 %

F = 40,70 %

Gef.: C = 1,70 %

Te = 50,63 %

F = 40,80 %

IR-Spektrum (gasförmig, NaCl-Fenster)

1213 (m), 1188 (sschw), 1180 (schw), 1145 (ss), 1109 (m), 1039 (sschw), 900 (sschw), 802 (schw), 758 (ss), 745 (ss), 680 (sschw), 602 (schw) cm^{-1} .

Raman-Spektrum (flüssig)

1170 (3, p), 1120 (7, dp), 1010 (2, p), 791 (1, dp), 740 (3, p), 721 (22, p), 710 (7, p), 677 (100, p), 663 (72, p), 606 (1, p), 553 (1, p), 501 (7, p), 437 (2, p), 430 (2, p), 354 (1, p), 318 (4, p), 312 (5, dp), 262 (3, dp), 245 (3, p), 182 (1, dp), 142 (7, p), 135 (Sch), 103 (6, p) cm^{-1} .

¹⁹F-NMR-Spektrum

(reine Flüssigkeit, CCl₃ als ext. Standard)

AB₄X-Spektrum der OTeF₅-Gruppen, daneben ein Multiplett, durch Kopplung des Fluors am Kohlenstoff mit den zwölf äquatorialen Fluoratomen der drei OTeF₅-Gruppen:

$$\delta_A = 52,67 \text{ ppm}, \delta_B = 45,00 \text{ ppm}, J_{AB} = 192 \text{ Hz},$$

$$\delta_X = 30,16 \text{ ppm (Multiplett)}, J_{BX} = 7,5 \text{ Hz},$$

$$J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_A} = 3656 \text{ Hz}, J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_B} = 3750 \text{ Hz}.$$

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ¹³⁰Te; Intensitäten schließen alle Isotope ein:

$$\begin{aligned} m/e &= 735 \text{ (CO}_3\text{Te}_3\text{F}_{15}^+, 2), 513 \text{ (CO}_2\text{Te}_2\text{F}_{11}^+, 51), \\ &447 \text{ (OTe}_2\text{F}_9^+, 5), 291 \text{ (COTeF}_7^+, 7), 269 \text{ (CO}_2\text{TeF}_5^+, 8), \\ &225 \text{ (TeF}_5^+, 100), 206 \text{ (TeF}_4^+, 5), 187 \text{ (TeF}_3^+, 48), \\ &168 \text{ (TeF}_2^+, 13), 149 \text{ (TeF}^+, 2), 130 \text{ (Te}^+, 1). \end{aligned}$$

Molybdän-N-Pentafluortellurimid-tetrafluorid, F₄MoNTeF₅

In einen Fingerautoklaven aus Edelstahl mit Magnetrührstab werden in einem Handschuhkasten unter Argon 10,65 g (34,26 mmol) frisch destilliertes (CH₃)₃SiNHTeF₅ und 20 ml getrocknetes und sauerstofffreies Frigen 113 (C₂Cl₃F₃) gefüllt. Diese Mischung wird gut durchgerührt und auf Stickstofftemperatur abgekühlt. An einer Metallvakuumapparatur werden nun im statischen Vakuum 4 g (19,05 mmol) MoF₆ aufkondensiert. Über Nacht wird aus einer Methanol-Trockeneis-Mischung auftauen lassen und 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nun werden alle flüchtigen Anteile (R₃SiF, MoF₆ exc., teilweise H₂NTeF₅) abgepumpt. Das Rohprodukt wird jetzt zur fast vollständigen Entfernung des noch vorhandenen H₂NTeF₅ 20 Std. bei 40°C am Hochvakuum belassen. Reines Produkt fällt schließlich bei der Sublimation im Hochvakuum an.

Ausbeute: 4,8 g (62 % d.Th.)

Rein weißer, kristalliner Feststoff, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Schmp. 137°C (Zersetzung im abgeschmolzenen Röhrchen)

Subl. $125^{\circ}\text{C}/7 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Analyse

MoTeF ₉	Ber.: Mo = 23,48 %	Geb.: Mo = 24,96 %
(MG: 408,53)	N = 3,43 %	N = 3,44 %
	F = 41,85 %	F = 39,50 %

Tellur konnte neben Molybdän nicht bestimmt werden.

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung, KCl-Fenster)

1138 ($\nu_{\text{Mo=N}}$, ss), 1130 (Sch), 980 (sschw), 926 (schw), 753 (ss), 738 (ss), 720 (s), 705 (schw), 692 (m), 678 (ss), 653 (ss), 532 (m) cm^{-1} .

Raman-Spektrum (fest)

1138 (30), 722 (89), 698 (62), 668 (100), 315 (21), 257 (19), 241 (16), 203 (15), 172 (13), 145 (11) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(in Acetonitril, CFCl_3 als ext. Standard)

Stark entartetes AB_4 -Spektrum der NTeF_5 -Gruppe:

$\delta_{\text{A}} = \delta_{\text{B}} = 51,13$ ppm, $\delta_{\text{Mo-F}} = -179,33$ ppm

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{98}Mo und ^{130}Te ; Intensitäten schließen alle Isotope ein:

$m/e = 413$ (MoTeNF_9^+ , 3,7), 394 (MoTeNF_8^+ , 100),
 260 (Te_2^+ , 10), 225 (TeF_5^+ , 79), 206 (TeF_4^+ , 6),
 193 (MoF_5^+ , 5), 187 (TeF_3^+ , 89), 174 (MoF_4^+ , 55),

168 (TeF_2^+ , 55), 155 (MoF_3^+ , 28), 149 (TeF^+ , 43),
136 (MoF_2^+ , 11), 130 (Te^+ , 14), 117 (MoF^+ , 7),
98 (Mo^+ , 5).

Molybdän-N-Pentafluortellurimid-tetrachlorid, $\text{Cl}_4\text{MoTeF}_5$

In einem 100 ml Edeldstahlautoklaven mit Magnetrührstab werden in einem Handschuhkasten unter Argon 2,76 g (6,76 mmol) $\text{F}_4\text{Mo=N-TeF}_5$ vorgelegt und in gut getrocknetem und sauerstofffreiem Methylenchlorid suspendiert. Nun werden an einer Glasvakuumapparatur bei -196°C frisch destilliertes 1,11 g (9,47 mmol) BCl_3 aufkondensiert. Der Autoklav wird in einen Dewar mit einer Methanol-Trockeneis-Kältemischung gestellt und über einen Zeitraum von 40 Stunden auf Raumtemperatur gebracht. Entstandenes BF_3 (Gas-IR) und das Lösungsmittel werden bei Raumtemperatur in eine auf -196°C gekühlte Falle abgepumpt. Im Autoklaven verbleibt ein rotbrauner Feststoff, der zur weiteren Reinigung im Ölpumpenvakuum sublimiert wird.

Ausbeute: 1,95 g (61 % d.Th.)

Rotbrauner, kristalliner Feststoff, der äußerst luft- und hydrolyseempfindlich ist.

Schmp.: 186°C

Subl. $131^\circ\text{C} / 7 \cdot 10^{-1}$ mbar.

Analyse

$\text{MoTeNF}_5\text{Cl}_4$	Ber.: Mo = 20,23 %	Gef.: Mo = 19,87 %
(MG: 474,35)	Te = 26,90 %	Te = 26,33 %
	N = 2,95 %	N = 2,94 %
	F = 20,03 %	F = 19,84 %
	Cl = 29,90 %	Cl = 30,21 %

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung, KCl-Fenster)

1110 ($\nu_{\text{Mo=N}}$, m), 1010 (schw), 980 (sschw), 908 (schw),
812 (m), 760 ($\nu_{\text{Te-F}}$, ss) cm^{-1} .

Raman-Spektrum

Keine Aufnahme möglich, da sich die Substanz im Laserlicht zersetzt.

^{19}F -NMR-Spektrum

(gelöst in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 3:1, CFCl_3 als ext. Standard)
Sehr stark entartetes AB_4 -Spektrum der NTeF_5 -Gruppe:

$$\delta_A = \delta_B = 50,93 \text{ ppm.}$$

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{98}Mo und ^{130}Te ; Intensitäten schließen alle Isotope ein:

$$\begin{aligned} m/e = & 442 (\text{MoTeNF}_5\text{Cl}_3^+, 0,5), 423 (\text{MoTeNF}_4\text{Cl}_3^+, 3), \\ & 388 (\text{MoTeNF}_4\text{Cl}_2^+, 1,5), 273 (\text{MoCl}_5^+, 4,7), \\ & 260 (\text{TeF}_5\text{Cl}^+, 9), 241 (\text{TeF}_4\text{Cl}^+, 15), \\ & 225 (\text{TeF}_5^+, 42), 222 (\text{MoCl}_3\text{F}^+, 95), \\ & 206 (\text{TeF}_4^+, 7), 203 (\text{MoCl}_3^+, 88), \\ & 187 (\text{TeF}_3^+, \text{MoCl}_2\text{F}^+, 100), 168 (\text{TeF}_2^+, \text{MoCl}_2^+, 8), \\ & 165 (\text{TeCl}^+, 19), 152 (\text{MoClF}^+, 15), \\ & 149 (\text{TeF}^+, 18), 133 (\text{MoCl}^+, 7), 130 (\text{Te}^+, 10), \\ & 117 (\text{MoF}^+, 14), 98 (\text{Mo}^+, 1,3). \end{aligned}$$

Wolfram-N-Pentafluortellurimid-tetrafluorid, F_4WNTeF_5

In einem Handschuhkasten unter Argon werden in einen KEL-F-Reaktor mit Edelstahlventil und Magnetührstab 9,14 g (29,40 mmol) frisch destilliertes $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$ und ca. 15 ml Frigen 113 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{F}_3$), getrocknet und sauerstofffrei, gefüllt. Es wird gut durchgerührt und auf -196°C abgekühlt. Dann werden an einer Metallvakuumapparatur im statischen Vakuum 4,38 g (14,70 mmol) WF_6 aufkondensiert. Es wird über Nacht aus -78°C aufgetaut und 9 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Jetzt werden bei der Reaktion ent-

standenes $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und das Lösungsmittel in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abgepumpt. Zurück bleibt ein hellbeiger Feststoff und das ebenfalls bei der Reaktion entstandene H_2NTeF_5 , das sich auch über einen Zeitraum von 40 Std. im Hochvakuum nicht abpumpen läßt. Zur Entfernung des Amins wird das Rohprodukt aus reichlich Sulfurylfluoridchlorid (SO_2ClF) in einer abgeschmolzenen Ampulle umkristallisiert. Die hier anfallende Wolframverbindung enthält nur noch Spuren von Pentafluortelluramin. In der darauffolgenden Ölpumpensublimation fällt reines F_4WNTeF_5 an.

Ausbeute: 0,72 g (10 % d.Th.)

Rein weißer, kristalliner, luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff.

Schmp. $114,3^\circ\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen)

Subl. $98^\circ\text{C}/7 \cdot 10^{-2}\text{mbar}$.

Analyse

WNTeF_9	Ber.: W = 37,03 %	Gef.: W = 36,90 %
(MG: 496,44)	N = 2,82 %	N = 2,81 %
	Te = 25,70 %	Te = 25,43 %
	F = 34,44 %	F = 34,27 %

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung, KCl-Fenster)

1190 ($\nu_{\text{W=N}}$, ss), 1182 (Sch), 733 (ss), 718 (schw),
685 (m), 674 (m), 546 (m) cm^{-1} .

Raman-Spektrum (fest)

1192 (25), 1177 (11), 1054 (3), 1032 (1), 752 (7),
736 (Sch), 723 (94), 705 (15), 668 (100), 657 (Sch),
553 (3), 513 (1), 507 (1), 440 (3), 428 (3), 318 (19),
310 (18), 282 (3), 257 (18), 245 (16), 215 (2),
197 (19), 188 (18), 173 (13), 149 (6), 115 (4),
95 (4) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(in flüssigem SO_2 , CFCl_3 als ext. Standard)

Sehr stark entartetes AB_4 -Spektrum der NTeF_5 -Gruppe:

$$\delta_{\text{A}} = \delta_{\text{B}} = 47,5 \text{ ppm}, \delta_{\text{W-F}} = -168 \text{ ppm}$$

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{184}W und ^{130}Te ; Intensitäten schließen alle Isotope ein:

$$\begin{aligned} m/e = & 499 (\text{WTeNF}_9^+, 25), 480 (\text{WTeNF}_8^+, 100), \\ & 442 (\text{WTeNF}_6^+, 1,8), 423 (\text{WTeNF}_5^+, 1), \\ & 404 (\text{WTeNF}_4^+, 0,3) 279 (\text{WF}_5^+, 61), \\ & 260 (\text{WF}_4^+, 89), 241 (\text{WF}_3^+, 55), 225 (\text{TeF}_5^+, 72), \\ & 222 (\text{WF}_2^+, 36), 206 (\text{TeF}_4^+, 30), 203 (\text{WF}^+, 19), \\ & 187 (\text{TeF}_3^+, 98), 168 (\text{TeF}_2^+, 51), 149 (\text{TeF}^+, 27), \\ & 130 (\text{Te}^+, 17). \end{aligned}$$

Vanadium-N-Pentafluortellurimid-trifluorid, F_3VNTeF_5

In einem Handschuhkasten unter Argon werden in einem KEL-F-Gefäß mit Edelstahlventil und Magnetrührstab 3,20 g (13,41 mmol) frisch sublimiertes H_2NTeF_5 vorgelegt und in 10 ml trockenem und sauerstofffreiem Perfluorbutansulfonylfluorid ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$) gelöst. An einer Metallvakuumapparatur werden nun im statischen Vakuum 1,91 g (13,27 mmol) VF_5 aufkondensiert. Über Nacht wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend noch 24 Std. bei 25°C gerührt. Das bei der Reaktion entstandene HF (Gas-IR) und das Lösungsmittel werden im Vakuum in eine auf -196°C gekühlte Falle abgepumpt. Im KEL-F-Reaktor verbleibt ein helloranger Rückstand, der im Ölpumpenvakuum unter Farbvertiefung bei 70°C an einen auf -30°C gekühlten Finger sublimiert werden kann.

Ausbeute: 3,2 g (71 % d.Th.)

Orangefarbene, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle.

Schmp. 159°C (im abgeschmolzenen Röhrchen)

Subl. $70^{\circ}\text{C} / 8 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$.

Analyse

VTenF ₈	Ber.: V = 14,79 %	Gef.: V = 14,50 %
(MG: 344,54)	Te = 37,04 %	Te = 36,50 %
	N = 4,07 %	N = 4,14 %
	F = 44,11 %	F = 44,40 %

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung, KCl-Fenster)

1080 ($\nu_{\text{V=N}}$, s), 1055 (s), 988 (sschw), 918 (schw), 736 (ss), 713 (Sch), 675 (schw), 605 (sschw), 535 (schw) cm^{-1} .

Raman-Spektrum (fest)

1120 (6), 1072 (8), 775 (36), 721 (16), 670 (100), 563 (21), 351 (13), 317 (24), 257 (24), 213 (7), 140 (9), 95 (10) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(in Acetonitril/ CH_2Cl_2 (1:3), CFCl_3 als ext. Standard);

AB_4X_3 -Spektrum:

$\delta_{\text{A}} = 34,17 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 41,20 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{X}} = 50,33 \text{ ppm}$, $J_{\text{AB}} = 187 \text{ Hz}$,

$J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{B}}} = 3506 \text{ Hz}$.

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{130}Te ; Intensitäten schließen alle Isotope ein:

$m/e = 347$ (VTenF_8^+ , 6), 328 (VTenF_7^+ , 17),

260 (Te_2^+ , 6), 225 (TeF_5^+ , 52), 206 (TeF_4^+ , 9),
 187 (TeF_3^+ , 100), 168 (TeF_2^+ , 15), 149 (TeF^+ , 7),
 130 (Te^+ , 3), 127 (VF_4^+ , 10), 108 (VF_3^+ , 39),
 89 (VF_2^+ , 7), 70 (VF^+ , 4), 51 (V^+ , 3).

Vanadium-N-Pentafluortellurimid-trichlorid, $\text{Cl}_3\text{VNTeF}_5$

4,11 g (11,93 mmol) $\text{F}_3\text{V}=\text{N}-\text{TeF}_5$ werden in einem Handschuhkasten in einen 100 ml Edelstahllautoklaven mit Magnetrührstab gefüllt und in 25 ml gut getrocknetem und sauerstofffreiem Methylenchlorid suspendiert. An einer Glasvakuumapparatur werden 1,44 g (12,29 mmol) BCl_3 , das vor Gebrauch bei -50°C im Vakuum umgezogen wird, aufkondensiert. Der Autoklav wird in einen Dewar mit Methanol-Trockeneis-Mischung gestellt und über einen Zeitraum von 30 Stunden auf Raumtemperatur gebracht. Der gesamte Autoklaveninhalt wird nun in eine auf -196°C gekühlte Falle gezogen, das entstandene Bortrifluorid IR-spektroskopisch nachgewiesen und bei -85°C abgepumpt. Das Lösungsmittel wird bei -40°C im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt eine leicht bewegliche, rotbraune Flüssigkeit und wenig brauner Feststoff, der NMR-spektroskopisch als TeF_4 identifiziert wurde. Zur weiteren Reinigung wird nochmals bei Raumtemperatur in eine auf -78°C gekühlte Falle umgezogen.

Ausbeute: 2,8 g (60 % d.Th.)

Rotbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit, die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist.

Schmp.: -68°C (im abgeschlossenen Röhrchen)

Sdp.: $+84,3^\circ\text{C}$.

Analyse

$\text{VTenF}_5\text{Cl}_3$	Ber.: V = 12,93 %	Gef.: V = 12,85 %
(MG: 393,9)	Te = 32,39 %	Te = 31,52 %
	N = 3,56 %	N = 3,47 %
	F = 24,12 %	F = 23,87 %
	Cl = 27,00 %	Cl = 27,31 %

IR-Spektrum (flüssig, NaCl-Fenster)

1109 ($\nu_{V=N}$, m), 1049 (sschw), 758 (ss), 746 (s),
631 (schw) cm^{-1} .

Raman-Spektrum (flüssig)

1100 (4, p), 1080 (3, p) 707 (10, p), 657 (37, p),
504 (6, p), 465 (7, p), 410 (22, p) 387 (100, p),
274 (12, p) 141 (Sch), 122 (66, dp), cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(reine Flüssigkeit, CFCl_3 als ext. Standard)

Entartetes AB_4 -Spektrum der NTeF_5 -Gruppe:

$\delta_A = 37,17 \text{ ppm}$, $\delta_B = 40,90 \text{ ppm}$,

$J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_B} = 3497 \text{ Hz}$.

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{130}Te ; Intensitäten schließen alle Isotope ein:

$m/e = 376 (\text{VTeNF}_4\text{Cl}_3^+, 1,4), 360 (\text{VTeNF}_5\text{Cl}_2^+, 2,5),$
 $341 (\text{VTeNF}_4\text{Cl}_2^+, 3,2), 311 (\text{VTeF}_5\text{Cl}^+, 2,1),$
 $260 (\text{TeF}_5\text{Cl}^+, 4,2), 225 (\text{TeF}_5^+, 100),$
 $206 (\text{TeF}_4^+, 16), 187 (\text{TeF}_3^+, 71), 168 (\text{TeF}_2^+, 19),$
 $149 (\text{TeF}^+, 8), 130 (\text{Te}^+, 6,7), 86 (\text{VC1}^+, 15),$
 $70 (\text{VF}^+, 3,2).$

N-Pentafluorotellur-sulfinylimin, $\text{F}_5\text{Te-N=S=O}$

In einem Handschuhkasten unter Argon werden in einer Glasfalle mit Magnetrührstab 5,6 g (25,35 mmol) CF_3COOAg und an einer Glasvakuumapparatur 3,4 g (10,01 mmol) $\text{F}_5\text{Te-N=SCl}_2$ aufkondensiert. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird vorsichtig unter Rühren erwärmt. Bei 45°C setzt die Reaktion ein, die nach ca. einer Stunde beendet ist. Das Produktgemisch ($\text{F}_5\text{Te-N=S=O}$ und $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$) wird im Vakuum in einer

auf -196°C gekühlten Falle ausgefroren. Die anschließende Fraktionierung über ein Kühlfallensystem $-50/-78/-196^{\circ}\text{C}$ bei 10^{-2} mbar ergibt in der -78°C -Falle 2,20 g $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ und in der -50°C -Falle 2,7 g $\text{F}_5\text{Te-N=S=O}$ und wenig Trifluoressigsäureanhydrid. Durch mehrfache fraktionierte Kondensation über ein Kühlfallensystem $-45/-78^{\circ}\text{C}$ wird schließlich reines N-Pentafluorotellur-sulfinylimin isoliert.

Ausbeute: 1,94 g (68 % d.Th.)

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die muffig riecht und hydrolyseempfindlich ist. Beim Erwärmen oder beim Stehen im Licht färbt sie sich allmählich gelb.

Schmp.: $-24,6^{\circ}\text{C}$

Sdp.: $84,7^{\circ}\text{C}$.

Analyse

F_5TeNSO	Ber.: F = 33,37 %	Gef.: F = 34,10 %
(MG: 284,66)	Te = 44,82 %	Te = 44,54 %
	N = 4,92 %	N = 4,96 %
	S = 11,26 %	S = 10,41 %

IR-Spektrum (gasförmig, NaCl-Fenster)

1291 [ss, ν_{asym} (NSO)], 1250 (sschw), 1210 (schw),
1138 [ss, ν_{sym} (NSO)], 1090 (sschw), 1070 (sschw),
890 (m), 740 (ss, $\nu_{\text{Te-F}}$), 654 (m) cm^{-1} .

Raman-Spektrum (flüssig)

1261 (3, p), 1118 (5, dp), 703 (4, p) 643 (14, p),
590 (9, dp), 442 (100, p), 409 (Sch), 372 (2, p),
324 (5, p), 303 (20, p), 250 (23, dp), 224 (6, dp),
173 (43, p), 143 (17, dp), 110 (13, p) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(reine Flüssigkeit, CFCl_3 als ext. Standard)

Reines AB_4 -Aufspaltungsmuster der NTeF_5 -Gruppe:

$\delta_A = 41,27 \text{ ppm}$, $\delta_B = 33,40 \text{ ppm}$, $J_{AB} = 172 \text{ Hz}$,
 $J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_A} = 3459 \text{ Hz}$, $J_{^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_B} = 3854 \text{ Hz}$.

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{130}Te ; Intensitäten schließen alle Isotope ein:

$m/e = 241 \text{ (OTeF}_5^+, 31\text{)}, 225 \text{ (TeF}_5^+, 100\text{)},$
 $206 \text{ (TeF}_4^+, 15\text{)}, 187 \text{ (TeF}_3^+, 68\text{)},$
 $168 \text{ (TeF}_2^+, 21\text{)}, 149 \text{ (TeF}^+, 12\text{)},$
 $130 \text{ (Te}^+, 5\text{)}, 64 \text{ (SO}_2^+, 35\text{)}, 48 \text{ (SO}^+, 10\text{)}.$

N-Pentafluorotellur-schwefeloxiddifluoridimid,
 $\text{F}_5\text{Te-N=S(F}_2\text{)=O}$

9,94 g (32 mmol) frisch destilliertes $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-TeF}_5$ werden unter trockenen Bedingungen in einem Edelstahl-autoklaven mit Magnetrührstab vorgelegt und bei -196°C im Vakuum 1,99 g (16 mmol) SOF_4 aufkondensiert. Über Nacht wird langsam aus -78°C (Methanol-Trockeneis) auf Raumtemperatur aufgetaut, anschließend auf 65°C erhitzt und zur Vervollständigung der Reaktion bei dieser Temperatur noch 40 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Anteile werden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle ausgefroren. Die anschließende Fraktionierung über ein Kühlfallensystem $-28/-78/-196^\circ\text{C}$ bei 10^{-2} mbar ergibt in der -28° -Falle 3,5 g H_2NTeF_5 , in der -78° -Falle 4,6 g $\text{F}_5\text{Te-N=S(F}_2\text{)=O}$ und in der -196° -Falle 2,89 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$. Anhaftende Spuren von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ werden durch nochmalige Destillation im Vakuum bei -55°C entfernt.

Ausbeute: 4,3 (83 % d.Th.)

Wasserklare, muffig riechende Flüssigkeit, die feuchtigkeitsempfindlich ist.

Schmp.: $-93,8^\circ\text{C}$

Sdp.: 53°C

Analyse

F_7TeNSO	Ber.: $F = 41,22 \%$	Gef.: $F = 41,50 \%$
(MG: 322,65)	$Te = 39,54 \%$	$Te = 39,65 \%$
	$N = 4,34 \%$	$N = 4,35 \%$
	$S = 9,94 \%$	$S = 10,09 \%$

IR-Spektrum (gasförmig, NaCl-Fenster)

1450 [ss, $\nu_{asym}(NSO)$], 1425 (schw), 1347 (schw),
 1255 [ss, $\nu_{sym}(NSO)$], 1165 (schw), 876 (ss, ν_{S-F}),
 740 (ss, ν_{Te-F}), 655 (schw), 630 (sschw), 560 (m),
 518 (sschw) cm^{-1} .

Raman-Spektrum (flüssig)

1439 (12, p), 1422 (8, p), 1254 (6, p) 1240 (5, p),
 868 (17, p), 730 (Sch), 706 (20, p) 659 (100, p),
 646 (100, p), 619 (95, p), 554 (8, p), 510 (3, dp),
 442 (9, p), 427 (12, p) 327 (14, p), 298 (35, p),
 278 (Sch), 263 (25, p), 180 (9, p), 102 (1, dp) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum

(reine Flüssigkeit, $CFCl_3$ als ext. Standard)
 Spektrentyp AB_4X_2 :

$\delta_A = 42,83$ ppm, $\delta_B = 35,48$ ppm, $\delta_X = -52,5$ ppm,

$J_{AB} = 184$ Hz, $J_{AX} = 1$ Hz, $J_{BX} = 5,6$ Hz,

$J_{^{125}Te-^{19}F_A} = 3422$ Hz, $J_{^{125}Te-^{19}F_B} = 3553$ Hz.

Massenspektrum

Massenzahlen bezogen auf ^{130}Te ; Intensitäten schließen
 alle Isotope ein:

$m/e = 325$ (F_7TeNSO^+ , 60), 306 (F_6TeNSO^+ , 57),

225 (TeF_5^+ , 100), 206 (TeF_4^+ , 5), 187 (TeF_3^+ , 54),

168 (TeF_2^+ , 25), 149 (TeF^+ , 11), 130 (Te^+ , 5),
100 (F_2NSO^+ , 51), 64 (SO_2^+ , 97), 48 (SO^+ , 37).

Reaktion von ReF_7 mit H_2NTeF_5

In einen Perfluorpolypropylen-Reaktor mit Edelstahlventil und Magnetrührstab wird in einem Handschuhkasten 1 g (4,2 mmol) H_2NTeF_5 gefüllt. Hierzu werden an einer Metallvakuumapparatur ca. 4 ml Frigen 31 (CHFCl_2) und 1,4 g (4,39 mmol) ReF_7 kondensiert. Über Nacht wird unter Rühren aus einer Methanol-Trockeneis-Mischung aufgetaut und anschließend bei 10°C alles Flüchtige in eine auf -196°C gekühlte Falle gepumpt. Nach trap-to-trap-Destillation wird ein grüner Stoff isoliert, der als ReF_5 charakterisiert wird.

Reaktion von UCl_6 mit Cl_2NTeF_5

In einem Handschuhkasten unter Argon werden in einen 100 ml-Dreihalskolben 2,10 g (4,66 mmol) UCl_6 und ca. 30 ml Methylenchlorid (CH_2Cl_2) gegeben. Nun wird an eine Glasvakuumapparatur angeschlossen, kurz evakuiert und das UCl_6 in CH_2Cl_2 unter Rühren suspensiert. Hierauf werden im dynamischen Vakuum 1,57 g (4,93 mmol) Cl_2NTeF_5 kondensiert. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird unter Argon ein Rückflußkühler mit Feuchtigkeitsausschluß aufgesetzt und langsam zum Siedepunkt des Methylenchlorids ($40,6^\circ\text{C}$) erhitzt. Dabei verfärbt sich das Lösungsmittel unter Cl_2 -Entwicklung gelbbraun, bis schließlich ein feinkristalliner hellgrüner Niederschlag ausfällt, der als UF_4 identifiziert wird.

Reaktion von $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ mit ClCN

In einem Edelstahlgefäß werden unter trockenen Bedingungen 3 g (4,42 mmol) frisch sublimiertes $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ vorgelegt und 0,5 g (8,13 mmol) ClCN aufkondensiert. Über Nacht wird langsam aus -78°C aufgetaut und alles Flüchtige in eine mit flüsigem Stickstoff gekühlte Falle gezogen. ^{19}F -NMR-Messungen und IR-Vergleichsspektren ergeben ausschließlich $\text{F}_5\text{Te-N=C=O}$.

Zusammenfassung der Ergebnisse

- 1) Die Elemente Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Os, Ir und Au wurden in Verbindungen mit dem Liganden $-\text{OTeF}_5$ übergeführt. In allen Fällen werden definierte Verbindungen erhalten. Darstellungen und Eigenschaften werden beschrieben.
- 2) Vollständige Strukturuntersuchungen liegen für die Verbindungen $\text{O}=\text{Mo}(\text{OTeF}_5)_4$ und $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4$ vor. In beiden Molekülen haben die Zentralatome quadratisch-pyramidale Umgebung mit dem doppelt gebundenen Sauerstoffatom an der Spitze. Im Falle des $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4$ wird in der Nähe der sechsten Koordinationsstelle ein Fluorid-Ion im Gitter beobachtet, das von mitkristallisiertem TeF_4 herrührt. Dieses TeF_4 bildet eine Kette, deren Verknüpfung jedoch anderer Art ist als im reinen TeF_4 .
- 3) Mit $\text{O}=\text{Ir}(\text{OTeF}_5)$ ist zum ersten Male die Darstellung einer Verbindung mit einer Iridium-Sauerstoff-Doppelbindung gelungen. Über den Versuch, IrOF_4 zu synthetisieren, wird berichtet.
- 4) Als einzige OTeF_5 -Verbindung der Übergangsmetallelemente bildet $\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$ keine diskreten Moleküle aus, sondern ist über Sauerstoffbrücken zu Dimeren zusammengelagert, die ihrerseits mit weiteren $\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$ -Molekülen - ähnlich wie in AuF_3 - Ketten ausbilden.
- 5) Die Darstellung und Eigenschaften der Methan- und Fluormethan-Derivate der Pentafluoro-orthotellursäure werden beschrieben.
- 6) Die Korrelation der spektroskopischen Daten der Methyilverbindungen $\text{CH}_3\text{-X}$ ($\text{X} = \text{OTeF}_5, \text{OSeF}_5, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit den Elektronegativitäten der Gruppen X ergibt für die Gruppen OTeF_5 und OSeF_5 eine Elektronegativität geringfügig größer als die für Fluor.
- 7) Die N-Pentafluortellurimid-Fluoride und -Chloride der Übergangselemente V, Mo und W wurden dargestellt und die Eigenschaften näher untersucht.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) D. Lentz und K. Seppelt, Angew. Chem. 91, 68 (1979);
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 66 (1979)
E. Jakob, D. Lentz, K. Seppelt und A. Simon, Z. anorg.
allg. Chem. 472, 7 (1981)
- 2) D. Lentz, H. Pritzkow und K. Seppelt, Angew. Chem. 89,
741 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 729 (1977);
D. Lentz, H. Pritzkow und K. Seppelt, Inorg. Chem.
17, 1926 (1978)
T. Birchall, R.D. Myers, H. de Waard und G. Schrobilgen,
Inorg. Chem. 21, 1068 (1982)
- 3) K. Seppelt, Chem. Ber. 109, 1046 (1976);
L.K. Templeton, D.H. Templeton, K. Seppelt und N. Bart-
lett, Inorg. Chem. 15, 2718 (1976)
- 4) K. Seppelt, Chem. Ber. 105, 2431 (1972)
- 5) K. Seppelt, Z. anorg. allg. Chem. 406, 287 (1974)
F. Sladky, H. Kropshofer, O. Leitzke und P. Peringer,
J. Inorg. Nucl. Chem., H.H. Hyman Memorial Issue 1976,
69
- 6) K. Seppelt, Angew. Chem. 84, 715 (1972); Angew. Chem.
Int. Ed. Engl. 11, 723 (1972)
K. Seppelt, Angew. Chem. 94, 890 (1982)
- 7) F. Sladky, Monatsh. Chem. 101, 1559 (1970)
- 8) K. Seppelt, Chem. Ber. 106, 157 (1973)
- 9) K. Seppelt, Chem. Ber. 106, 1920 (1973)
- 10) K. Seppelt und D. Nöthe, Inorg. Chem. 12, 2727 (1973)
- 11) E. Mayer und F. Sladky, Inorg. Chem. 14, 589 (1975)
- 12) P. Huppmann, H. Labischinsky, D. Lentz, H. Pritzkow
und K. Seppelt, Z. anorg. allg. Chem. 487, 7 (1982)
- 13) K. Seppelt, Chem. Ber. 108, 1823 (1975)
- 14) K. Schröder und F. Sladky, Chem. Ber. 113, 1414 (1980)
- 15) K. Seppelt, Inorg. Chem. 12, 2837 (1973)

- 16) H. Hartl, P. Huppmann, D. Lentz und K. Seppelt,
Inorg. Chem. Vol 22, Nr. 15, 2183 (1983)
- 17) K. Seppelt, Z. anorg. allg. Chem. 399, 65 (1973)
- 18) J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, High
Resolution NMR Spectroscopy Vol 1 und 2, Pergamon
Press (1966)
- 19) K.J. Packer und R.K. Harris, J. Chem. Soc. (London)
1961, 4736
- 20) K. Seppelt, Angew. Chem. 94, 890 (1982)
- 21) H. Bürger, Z. anorg. allg. Chem. 360, 97 (1968)
- 22) K. Seppelt, Z. anorg. allg. Chem. 399, 87 (1973)
- 23) D. Lentz, Dissertation, Uni Heidelberg, 1979
- 24) T.A. O'Donnell und D.F. Steward, Inorg. Chem. 5,
1434 (1966)
- 25) H. Meinert und A. Dimitrov, Z. Chem. Jg. 16, Heft 1
(1976)
- 26) J. Schröder und F.J. Grewe, Chem. Ber. 103, 1536 (1970)
- 27) J. Schröder und F.J. Sieben, Chem. Ber. 103, 76 (1970)
- 28) T.A. O'Donnell und D.F. Steward, J. Inorg. Nucl.
Chem. 309, Vol 24 (1964)
- 29) D.A. Johnson, J.C. Taylor und W.B. Wanhg, J. Inorg.
Nucl. Chem. 42, 1271 (1980)
- 30) A.J. Edwards und B.R. Stevenson, J. Chem. Soc. A,
1968, 2503
- 31) J.G. Malm, H. Selig und S. Fried, J. Am. Chem. Soc.
82, 1510 (1960)
- 32) N. Bartlett, S. Beaton, L.W. Reeves und E.J. Wells,
Can. J. Chem., Vol 42, 2531 (1964)
- 33) J.R. Beattie, R.A. Crocombe und J.S. Ogden, J. Chem.
Soc. 1977, 1481

- 34) J.G. Malm und H. Selig, J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 189 (1961)
- 35) J.H. Canterford und R. Colton, Die Halogenide der 2. und 3. Übergangsmetallreihe, Wiley-Interscience Publication
- 36) A. Engelbrecht und A.V. Grosse, J. Am. Chem. Soc. 76, 2042 (1954)
- 37) F.A. Miller, und G.L. Carlson, Spectrochim. Acta, Vol 16, 1148 (1960)
- 38) M. Kimura, V. Schomaker und W.D. Smith, J. Chem. Phys. 48, 4001 (1968)
- 39) A.D. Edwards und F.J. Hewaidy, J. Chem. Soc. A, 1968, 2977
- 40) W.E. Falconer, F.J. Disalvo, J.E. Griffith, F.A. Stevie, W.A. Sunder und M.J. Vasile, J. Fluorine Chem, 6, 449, (1975)
- 41) W.A. Sunder und F.A. Stevie, J. Fluorine Chem. 6, 449, (1975)
- 42) K. Seppelt, Chem. Ber. 105, 2431 (1972)
K. Seppelt, Z. anorg. allg. Chem. 428, 35 (1977)
- 43) K. Seppelt, Z. Anorg. allg. Chem. 406, 287 (1974)
- 44) B. Weinstock, H.H. Claasen und J.G. Malm, J. Am. Chem. Soc. 79, 5832 (1957)
- 45) A.G. Sharpe, J. Chem. Soc. 1950, 3444
- 46) N. Bartlett, Angew. Chem. 80, 453 (1968)
- 47) N. Bartlett und P.R. Rao, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1965, 252
- 48) H.H. Claasen, H. Selig, J.G. Malm, C.C. Chernick und B. Weinstock, J. Am. Chem. Soc. 83, 2390 (1961)
- 49) N. Bartlett und D.H. Lohmann, J. Chem. Soc., 1962, 5253
- 50) J.H. Holloway, P.R. Rao und N. Bartlett, Chem. Commun. 1965, 306

- 51) F.W.B. Einstein, P.R. Rao, J. Trotter und N. Bartlett,
J. Chem. Soc. A, 1967, 478
- 52) R.J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967)
R.J. Gillespie und R.S. Nyholm, Quart. Rev. 11, 339
(1957)
- 53) K. Seppelt, Chem. Ber. 110, 1470 (1977)
- 54) K. Schröder und F. Sladky, Chem. Ber. 113, 1414 (1980)
- 55) T.N. Waters, J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 320 (1960)
- 56) R.D. Burbank und F.N. Bensey, USAEC Report K-1280 (1956)
- 57) G. Kleemann und K. Seppelt, unveröffentlicht
- 58) O. Leitzke und F. Sladky, Z. anorg. allg. Chem. 480,
7 (1981)
- 59) F. Sladky und H. Kropshofer, Inorg. Nucl. Chem. Lett.,
Vol 8, 195 (1972), Pergamon Press
- 60) A. Clouston und R.D. Peacock, Chem. Commun. 1970, 1197
- 61) A. Engelbrecht und F. Sladky, Angew. Chem. 76, 379
(1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 383 (1964)
- 62) K. Seppelt, Angew. Chem. 94, 890 (1982)
- 63) A.L. Allred und E.G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 79,
5361 (1957)
- 64) P. Huppmann, D. Lentz und K. Seppelt, Z. anorg. allg.
Chem. 472, 26 (1981)
- 65) H. Oberhammer und K. Seppelt, Inorg. Chem. 17, 1435 (1978)
- 66) N. Rösch, V.H. Smith und M.H. Wangho, J. Am. Chem. Soc.
96, 5984 (1974)
- 67) F. Sladky, H. Kropshofer, und O. Leitzke, J. Chem. Soc.,
Chem. Commun. 1973, 134
- 68) D. Lentz und K. Seppelt, Z. anorg. allg. Chem. 460,
5 (1980)
- 69) D. Lentz und K. Seppelt, Angew. Chem. 90, 390 (1978)

- 70) T. Birchall, R.D. Myers, H. de Waard und G.J. Schrobilgen, Inorg. Chem. 21, 1068 (1982)
- 71) R. Höfer und O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 416, 263 (1975)
- 72) O. Glemser und R. Mews, Angew. Chem. 92, 904 (1980)
- 73) O. Glemser, H. Schröder und H. Haeseler, Naturwissenschaften, 42, 44 (1955);
O. Glemser und H. Schröder, Z. anorg. allg. Chem. 279, 28 (1956); *ibid* 284, 97 (1956)
- 74) O. Glemser und H. Richert, Z. anorg. allg. Chem. 307, 313 (1961)
- 75) G.W. Fraser, R.D. Peacock und P.M. Watkins, Chem. Commun. 1976, 1248
- 76) G.W. Fraser, R.D. Peacock und P.M. Watkins, J. Chem. Soc. A, 1971, 1125
- 77) K. Seppelt, Inorg. Chem. 12, 2837 (1973)
- 78) G.C. Demitras und A.G. McDiarmid, Inorg. Chem. 1967, 1903
- 79) R. Schmutzler, Angew. Chem. 76, 839 (1964)
- 80) R. Schmutzler, Inorg. Chem. 7, 1327 (1968)
- 81) A.F. Clifford und L.C. Duncan, Inorg. Chem. 5, 692 (1966)
- 82) H. Hartl, P. Huppmann, D. Lentz und K. Seppelt, Inorg. Chem. Vol 22, Nr. 15, 2183 (1983)
- 83) J. Thrasher und K. Seppelt, im Druck
- 84) K. Dehnicke und U. Weiher, Z. anorg. allg. Chem. 456, 71 (1979)
- 85) J. Strähle und K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 338, 287 (1965)
- 86) S. Blauchard, J. chim. physique, 61, 747 (1964)
- 87) H. Bürger, V. Smrekar und M. Wannagat, Mh. Chem. 95, 292 (1964)

- 88) G. Kresze und W. Wucherpfennig, *Angew. Chem.* 79, 109 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 149 (1967)
- 89) M. Lustig, *Inorg. Chem.* 5, 1317 (1966)
- 90) T. Abe und Jean'ne M. Shreeve, *Inorg. Chem.* 19, 3063 (1980)
- 91) Brauer, *Handbuch d. präp. anorg. Chemie*, Band 2, 1008
- 92) K. Seppelt, *Z. anorg. allg. Chem.* 386, 229 (1971)
K. Seppelt, *Inorg. Synth. Vol 20*, 35 (1980), John Wiley and sons.
- 93) D.D. Desmarteau und K. Seppelt, unveröffentlicht
- 94) C.W. Tullock und D.D. Coffman, *J. Org. Chem.* 25, 2016 (1960)
- 95) D.E. Douglas und C.A. Winkler, *Can. J. Research* 256, 381 (1947)
- 96) F. Huppmann, G. Klöter, J. Thrasher und K. Seppelt, im Druck
- 97) H. Oberhammer, R. Mews und K. Seppelt, *J. Mol. Structure*
- 98) C.J. Schach und R.D. Wilson, *Synth. Inorg. Metal. Org. Chem.* 3, 393 (1973)
- 99) Brauer, *Handbuch d. präp. anorg. Chemie*, Band 3, 1608
- 100) Brauer, *Handbuch d. präp. anorg. Chemie*, Band 3, 1411
- 101) Brauer, *Handbuch d. präp. anorg. Chemie*, Band 3, 1534
- 102) Brauer, *Handbuch d. präp. anorg. Chemie*, Band 1, 207
- 103) J.H. Holloway, *J. Chem. Educ.* 43, 202 (1966);
J.H. Holloway, *Chem. Commun.* 1960, 22;
L.V. Streng und A.G. Streng, *Inorg. Chem.* 9, 1370 (1965)
- 104) M.A. Hepworth und P.C. Robinson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 4, 24 (1957)
- 105) R.D. Peacock, *J. Chem Soc.* 3, 617 (1953);
A.C. Oppegard, W.C. Smith, E.C. Mutterties und V.A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 3835 (1960)

- 106) Brauer, Handbuch d. präp. anorg. Chemie, Band 1, 252
- 107) Rathsburg, Ber. 51, 669 (1918)
- 108) Brauer, Handbuch d. präp. anorg. Chemie, Band 2, 711

Lebenslauf

Name: Huppmann, Peter Werner

Geburtsdaten: 29.10.1950 in Oberbach

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Eltern: Walter Huppmann
Erna Huppmann, geb. Voll

Schulbildung: 1957 - 1961
Volksschule Oberbach
1961 - 1966
Riemenschneider-Gymnasium Würzburg
1966 - 1970
Frobenius-Gymnasium Hammelburg
27. Juni 1970 Abitur

Bundeswehr: Juli 1970 - Oktober 1971

Studienbeginn: November 1971 an der Karl-Ruprecht-Universität Heidelberg

Studienfach: Chemie

Diplomarbeit: Januar 1979 - Juni 1979

Diplomchemiker-
hauptprüfung: 26. Juni 1979

Promotionsarbeit: Juli 1979 - Juli 1980 an der Karl-Ruprecht-Universität Heidelberg
August 1980 - Januar 1984 an der Freien Universität Berlin

Promotion: 18. Januar 1984

